



**Catarina Salvador Remoção de SO₂ por cinzas volantes de biomassa
Gonçalves**



Catarina Salvador **Remoção de SO₂ por cinzas volantes de biomassa**
Gonçalves

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e coorientação do Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto “BiomAshTech - Impactos da cinza durante a conversão termoquímica de biomassa”

PTDC/AACAMB/116568/2010 - FCOMP-01-0124-FEDER-019346, financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia.”

Dedico este trabalho aos meus pais e irmão.

o júri

presidente

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes

Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Orientador)

Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro
(Arguente)

agradecimentos

Agradeço aos meus pais, do fundo do coração, pelo apoio incondicional e por todo o incentivo que me deram ao longo desta jornada acadêmica, principalmente nos momentos de maior *stress*. Ao meu irmão que sempre me apoiou e que mesmo longe me motiva. Sem vocês eu não tinha conseguido chegar até aqui.

Obrigada à Professora Isabel pela orientação, apoio, partilha de conhecimentos e palavras de incentivo ao longo do trabalho. Muito obrigada por me incentivar a ter iniciativa, muito obrigada por TUDO.

Também agradeço ao Professor Arlindo pela ajuda e orientação no laboratório, disponibilidade, partilha de conhecimento e de experiências e sobretudo pela calma transmitida quando o “equipamento não estava do nosso lado”. Estou-lhe muito grata Professor.

À Dra. Diana e à D. Manuela pela simpatia, ajuda e disponibilidade que sempre demonstraram no laboratório. Agradeço-vos imenso.

Às minhas companheiras que também embarcaram nesta viagem que é o mestrado: meninas Tânia, Cari, Mariana, Sandra. *Gracias* pelos momentos de risota, pela troca de ideias no laboratório, pelas conversas, ou seja, pelos bons momentos passados juntas. Um beijinho especial à Tânia que esteve sempre comigo e que me ajudou em certas partes do documento escrito. Sem vocês não tinha sido a mesma coisa.

Às minhas amigas de sempre Luciana, Eva, Elsa, Mafalda tenho mesmo de agradecer os momentos que passamos juntas, as palavras de incentivo constante e a transmissão de boas energias e pensamentos. Obrigada meninas.

À minha “2ª mãe” e à minha “mana emprestada” que estão presentes na minha vida desde que me lembro, obrigada pelo apoio e por dizerem que vai tudo correr bem. Só vos tenho a agradecer.

E ao meu amor, o Tiago, que já me acompanha desde muito antes do início desta jornada e que sempre me motivou e esteve do meu lado. Obrigada por me fazeres dar as maiores e melhores gargalhadas. Espero continuar a dá-las sempre, contigo. Obrigada por TUDO!

palavras-chave

Biomassa florestal, cinzas volantes, sorventes, dessulfurização

Os óxidos de enxofre (SO_x) são conhecidos por constituírem uma importante fonte de poluição atmosférica, sendo precursores da formação de nevoeiro ácido e chuvas ácidas. Esta categoria de poluentes afeta também a saúde humana, estando associada ao aumento de doenças respiratórias, de morbidez e de mortalidade. Por estes motivos, a União Europeia e muitos países têm aprovado regulamentação cada vez mais restrita para as emissões atmosféricas dos referidos compostos.

Dependendo do tipo de combustível e de instalação de combustão, o controlo das emissões de SO_x pode ser feito numa das três etapas: na pré-combustão, na combustão (chama) e na pós-combustão. Sendo que a maioria das tecnologias de controlo destas emissões têm aplicação na etapa pós-combustão, i.e. no tratamento de gases de combustão.

O método mais usado para remover SO_x dos gases de combustão é através da sua adsorção por óxidos metálicos. Este tipo de processo de dessulfurização possui duas vias: a seca e a húmida. Apesar do relativo baixo custo de operação e da elevada eficiência, qualquer uma destas vias convencionais apresenta desvantagens (elevados consumo de água com o consequente elevado volume de efluentes líquidos a tratar, elevada produção de gesso como subproduto, etc.). Este facto tem motivado a comunidade científica, desde há quase duas décadas, a investigar métodos alternativos que ultrapassem as desvantagens dos convencionais. Neste contexto, este trabalho surge com o principal objetivo de desenvolver sorventes, à base de cinzas volantes da queima de biomassa, com vista à remoção de SO₂ de efluentes gasosos. Deste modo, valoriza-se também um resíduo sólido com crescente produção em Portugal.

Na componente experimental do trabalho foram usados duas variedades de cinzas volantes de biomassa ("B" e "C") para a preparação de sorventes com água e várias razões mássicas de hidróxido de cálcio. De todos os sorventes foram preparados grânulos tendo em vista uma posterior aplicação industrial e facilidade de manuseamento.

Os sorventes foram caracterizados em termos do teor em metais alcalino e alcalino-terrosos (sendo o metal mais abundante o cálcio), valor neutralizante, pH e composição mineralógica por difração de raios-X (DRX).

Os sorventes em pó e em grânulos foram testados em ensaios de dessulfurização, num reator contínuo de leito fixo, de um efluente gasoso sintético, à temperatura ambiente com uma mistura de 1000ppm SO₂ e argon. Destes ensaios selecionou-se o sorvente que apresentou maior capacidade de remoção de SO₂, um à base de cinza "C". Com este sorvente foram realizados mais ensaios com vista a avaliar o efeito da temperatura (150° C, 220° C e 300° C) e da concentração de SO₂ (500ppm e 1000ppm) na eficiência de remoção do SO₂. Conclui-se que a temperatura tem um efeito negativo dos 25° C para os 150° C (como era expectável, porque os processos de adsorção são exotérmicos); no entanto dos 150° C para os 220° C dá-se um ligeiro aumento e desta para os 300° C um aumento ainda maior, e o da concentração de SO₂ é positivo, i.e. com o aumento da concentração de SO₂ no gás há um favorecimento da cinética de adsorção. Este sorvente com melhor desempenho na remoção de SO₂ foi analisado por DRX antes e depois de ter sido testado no reator de leito fixo, onde os elementos quartzo (syn-SiO₂), calcite (syn-CaCO₃) e portlandite (syn-Ca(OH)₂) se enaltecera por estarem presentes em quantidades superiores nas 2 amostras.

Também se determinou o pH e valor neutralizante de todos os sorventes depois dos ensaios de dessulfurização, registando-se uma diminuição de ambos os parâmetros relativamente aos valores iniciais. Porém, qualquer um destes parâmetros revelou-se inadequado para a monitorização (de forma indireta) do grau de dessulfurização conseguido num ensaio.

keywords

Forest biomass, fly ashes, sorbents, desulfurization

abstract

Sulfur oxides (SO_x) are known to constitute a major source of air pollution, acid precursors to the formation of fog and acid rain. This category of pollutants also affects human health and is associated with increases in respiratory diseases, morbidity and mortality. For these reasons, the European Union and many countries have adopted regulations increasingly restricted for air emissions of these compounds.

Depending on the type of fuel and combustion plant, the control of SO_x emissions can be done in one of three stages: pre-combustion, combustion (flame) and post-combustion. Most of these emissions control technologies have application in the post-combustion step, corresponding to the flue gases treatment.

The method most commonly used to remove SO_x from the flue gas is through adsorption by metallic oxides. This type of desulfurization process has two routes: the dry and the wet. Despite of the relatively low cost of operation and high efficiency, any of these conventional routes have disadvantages (high water consumption with consequent high volume of wastewater to be treated, high production of gypsum as a byproduct, etc.). This has motivated the scientific community, for almost two decades, to investigate alternative methods to overcome the drawbacks of conventional. In this context, this work arises with the main goal to develop sorbents, based on fly ash from biomass combustion, for the removal of SO₂ from gaseous effluents. By this wayone also recover a solid waste with growing production in Portugal.

For the experimental work component it was used two types of fly ash from biomass ("B" and "C") for the preparation of sorbents in water and various weight ratios of calcium hydroxide. It was prepared granules from all sorbent with foreseeing a later industrial application and ease of handling.

The sorbents were characterized in terms of the content of alkali and terrous-alkalin metals (being the calcium the most abundant metal) neutralizing value, pH and mineral composition by X-ray diffraction (XRD).

The sorbent powder and granules were tested in desulfurization essays in a continuous fixed bed reactor, of a synthetic flue gas at room temperature with a mixture of 1000 ppm of SO₂ and argon. From these trials was selected the sorbent that showed the highest SO₂ removal performance, a "C" fly ash based. With this sorbent it was carried out more essays in order to assess the effect of temperature (150° C, 220° C and 300° C) and SO₂ concentration (500ppm and 1000ppm) on the SO₂ removal efficiency. It was conclude that temperature has a negative effect from 25° C to 150° C (as expected, because the adsorption processes are exothermic); however from 150° C to 220° C it happens a slight increase and to 300° C a bigger increase, and the SO₂ concentration is positive, this is with increasing concentration of SO₂ in the gas there is a favoring favoring kinetic adsorption. This sorbent with better performance in SO₂ removal was analyzed by XRD before and after being tested in a fixed bed reactor, where the elements quartz (syn-SiO₂), calcite (syn-CaCO₃) and portlandite (syn-Ca(OH)₂) were highlighted for being present in higher amounts in the two samples.

It was also determined the pH and neutralizing value of all sorbents after the desulfurization tests, registering a decrease of both parameters compared to the initial values. However, any of these parameters were proved inadequate for monitoring (indirectly) the degree of desulfurization achieved in a test.

Índice

Índice.....	i
Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas.....	v
Nomenclatura de compostos químicos	vii
Nomenclatura	viii
Abreviaturas	x
1 Introdução.....	1
1.1 Motivação e relevância do tema	2
1.1.1 Biomassa	6
1.1.2 Processos e tecnologias de conversão energética de biomassa	7
1.2 Objetivos e estrutura da dissertação	9
2 Revisão bibliográfica.....	11
2.1 Introdução	11
2.2 Métodos de dessulfurização (“DeSO _x ”)	12
2.2.1 Dessulfurização húmida	12
2.2.2 Dessulfurização seca	13
2.2.3 Dessulfurização semi-seca.....	14
2.3 Sorventes de SO _x	15
2.4 Cinzas.....	37
2.4.1 Cinzas de fundo	38
2.4.2 Cinzas volantes.....	38
2.4.3 Propriedades das cinzas volantes de carvão	38
2.4.4 Propriedades das cinzas de incineração de resíduos urbanos	40
2.4.5 Propriedades das cinzas de biomassa	42
2.4.6 Possíveis aplicações/valorizações das cinzas volantes	43
2.5 Análise e discussão.....	45
3 Metodologia experimental.....	49
3.1 Pré-tratamento das cinzas - preparação de sorventes	49
3.2 Caracterização química dos sorventes	52
3.2.1 Metais alcalino e alcalino-terrosos	52
3.2.2 Valor neutralizante	55
3.2.3 pH.....	56
3.2.4 Composição mineralógica por difração por raios-X (DRX)	56
3.3 Ensaio de dessulfurização	57
3.3.1 Plano experimental	57

3.3.2	Montagem experimental.....	58
3.3.2.1	Preparação e montagem do reator laboratorial de leito fixo (RLFX)	60
3.3.2.2	Monitorização da concentração de SO ₂	63
3.3.2.3	Calibração dos caudalímetros	63
3.3.2.4	Preparação das misturas gasosas	66
3.3.3	Procedimento experimental.....	67
3.3.4	Tratamento de dados	68
4	Resultados e discussão	73
4.1	Introdução	73
4.2	Testes de dessulfurização	73
4.2.1	Efeito do tipo de cinza e do seu pré-tratamento	73
4.2.1.1	Sorventes à base de cinza volante “B”	74
4.2.1.2	Sorventes à base de cinza volante “C”	79
4.2.2	Efeito da temperatura e da concentração de SO ₂	83
4.3	Caracterização química dos sorventes	88
4.3.1	Metais alcalino e alcalino-terrosos	88
4.3.2	Composição mineralógica por DRX	95
4.3.3	Valor Neutralizante.....	98
4.3.4	pH.....	101
4.4	Conclusões	105
5	Considerações finais.....	107
	Referências bibliográficas	109
	Anexo A – Procedimentos e métodos experimentais	116
	Anexo B – Determinação do valor Neutralizante.....	119
	Anexo C – Medição do pH	121
	Anexo D – Espectros de difração de Raios-X dos sorventes	122

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Ciclo do carbono (Fonte: Silva (2009)).....	7
Figura 1.2 - Principais opções de conversão de biomassa em combustíveis alternativos (Fonte: Saidur <i>et al.</i> (2011)).....	8
Figura 2.1 - Adsorção de SO ₂ por um sorvente de cinzas volantes/Ca(OH) ₂ e os seus componentes base às condições de dessulfurização de 80° C e 50% de HR e a fazer passar um gás de alimentação constituído por 1000ppm de SO ₂ , 5% de O ₂ e 10% de CO ₂ em N ₂ . (Adaptado de (Davini, 1996)).....	16
Figura 3.1 - Equipamento de granulação.....	51
Figura 3.2 - Fotografias de um sorvente: (a) em pó, antes do processo de granulação e (b) em grânulos.....	51
Figura 3.3 - Espectroscópio de absorção e emissão atómica (AAAnalyst 200, Atomic Absorption Spectrometer da marca Perkin Elmer).	54
Figura 3.4 - Representação esquemática do circuito de gases da montagem laboratorial para os ensaios de dessulfurização. A numeração existente também se encontra nas fotografias da Figura 3.5 em baixo.....	59
Figura 3.5 - (a) Pormenor do forno (1), da unidade de controlo de gás (UCG) (2) e do suporte de alimentação do reator (3) e (b) do sistema automático de controlo e monitorização do caudal utilizados (4).....	60
Figura 3.6 - Lã cerâmica (de caulino) utilizada como tampão no RLFx.....	61
Figura 3.7 - Visão geral do reator de leito fixo com sorvente: (a) em pó e (b) em grânulos.....	61
Figura 3.8 - Ca(OH) ₂ (a) e um leito em pó (b) envolvidos em lã de caulino.	62
Figura 3.9 - (a) mostra o deslocamento do leito e (b) mostra o fio de arame revestido com PVC para ajudar a fixar as extremidades do reator e também o deslocamento do leito.	62
Figura 3.10 - Analisador de SO ₂ utilizado nos testes de dessulfurização.....	63
Figura 3.11 - Esquema do circuito de gás utilizado na preparação de misturas gasosas e na calibração dos caudalímetros mássicos, com recurso ao CGH.	65
Figura 4.1 - Curva de <i>breakthrough</i> obtida, usando como sorvente o Ca(OH) ₂ , no ensaio de dessulfurização. Concentração de 1000ppm de SO ₂ no gás de entrada no reator e 25° C. ...	74
Figura 4.2 - Curvas de <i>breakthrough</i> obtidas, com os sorventes em pó e em grânulos preparados com cinzas volantes “B”, nos ensaios de dessulfurização. Concentração de 1000ppm de SO ₂ no gás de entrada no reator e 25° C. R#1 é a curva correspondente à réplica 1, R#2 da réplica 2 e R#3 da réplica 3.	75
Figura 4.3 - Quantidade de SO ₂ adsorvida por sorventes preparados com cinza “B”: (a) por massa de sorvente, (b) por massa de cálcio existente no sorvente.	76

Figura 4.4 - Curvas de <i>breakthrough</i> obtidas para os sorventes em pó e em grânulos das cinzas volantes “C” nos ensaios de dessulfurização às condições de 1000ppm de SO ₂ e 25° C. R#1 é a curva correspondente à réplica 1 e R#2 à réplica 2.....	80
Figura 4.5 - Quantidade de SO ₂ adsorvida por sorventes preparados com cinza “C”: (a) por massa de sorvente, (b) por massa de cálcio existente no sorvente.	81
Figura 4.6 - Curvas de <i>breakthrough</i> do melhor sorvente (C90/10), com um gás de alimentação de [SO ₂]=1000ppm nas temperaturas de 150° C, 220° C e 300° C. R#1 é a curva correspondente à réplica 1, R#2 à réplica 2, R#3 da réplica 3 e R#4 da 4.....	84
Figura 4.7 - Curvas de <i>breakthrough</i> do melhor sorvente (C90/10), com um gás de alimentação de [SO ₂]=500ppm nas temperaturas de 25° C, 150° C, 220° C e 300° C. R#1 é a curva representativa da réplica 1, R#2 da réplica 2 e R#3 da réplica 3.	85
Figura 4.8 - Quantidade de SO ₂ adsorvida pelo sorvente C90/10: (a) por massa de sorvente, (b) por massa de cálcio existente no sorvente.	86
Figura 4.9 - Concentração dos metais Na, K, Ca e Mg presentes nos sorventes utilizados nos ensaios de dessulfurização.	89
Figura 4.10 - Concentração de cálcio nos sorventes utilizados nos ensaios de dessulfurização....	90
Figura 4.11 - Concentração de Mg nos sorventes utilizados nos ensaios de dessulfurização.....	93
Figura 4.12 - Concentração de Na nos sorventes utilizados nos ensaios de dessulfurização.	94
Figura 4.13 - Concentração de K nos sorventes utilizados nos ensaios de dessulfurização.	95
Figura 4.14 - VN, antes e após ensaios de dessulfurização, dos sorventes preparados com cinzas volantes “B” e para o Ca(OH) ₂	99
Figura 4.15 - VN, antes e após ensaios de dessulfurização, dos sorventes preparados com cinzas volantes “C” e para o Ca(OH) ₂	100
Figura 4.16 - VN do sorvente C90/10 em diferentes condições operatórias nos ensaios de dessulfurização.	101
Figura 4.17 - Valores de pH obtidos para os sorventes com cinzas volantes “B”.....	102
Figura 4.18 - Valores de pH obtidos para os sorventes com cinzas volantes “C”.....	102
Figura 4.19 - Valores de pH obtidos para o melhor sorvente (C90/10) nas diferentes condições testadas.	103
Figura 4.20 - Relação entre os dados de VN, pH e g SO ₂ capturado/g sorvente usado em cada ensaio nos sorventes “B”.....	104
Figura 4.21 - Relação entre os dados de VN, pH e g SO ₂ capturado/g sorvente usado em cada ensaio nos sorventes “C”.....	104

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Poluentes, as suas fontes emissoras e os efeitos que provocam na saúde e no ambiente. (Adaptado de (Borrego, 1995)).	3
Tabela 2.1 - Composição inicial (wt.%) dos materiais usados na preparação dos sorventes (Adaptado de (Tsuchiai <i>et al.</i> 1996)).	23
Tabela 2.2 - Componentes detetados por DRX. (Adaptado de (Tsuchiai <i>et al.</i> 1996)).	24
Tabela 2.3 - Resultados obtidos por análise de raios-X por difração dos sorventes de cinzas volantes/ Ca(OH)_2 preparados a diferentes condições de hidratação (Adaptado de (Karatepe <i>et al.</i> 1998)).	28
Tabela 2.4 - Revisão bibliográfica relativa à preparação de sorventes contendo cinzas volantes e respectivos ensaios de dessulfurização.	34
Tabela 2.5 - Composição química das cinzas volantes produzidas por diferentes tipos de carvão. (Adaptado de Ahmaruzzaman (2010)).	39
Tabela 2.6 – Composição (wt.%) química principal das cinzas volantes resultantes da IRU. (Adaptado de Shi & Kan (2009)).	41
Tabela 2.7 - Concentração dos elementos presentes nas cinzas volantes de IRU [mg/kg] (Adaptado de Shi & Kan (2009)).	41
Tabela 2.8 - Composição química de diferentes tipos de cinzas de queima de biomassa, em percentagem [%] e o manganês em concentração [ppm]. (Adaptado de Vassilev <i>et al.</i> (2010)).	43
Tabela 2.9 - Comparação dos métodos de dessulfurização húmido, seco e semi-seco.	46
Tabela 3.1 - Componentes utilizados no pré-tratamento da cinza para produção de sorventes.	50
Tabela 3.2 - Nomenclatura adotada para a designação dos sorventes utilizados neste estudo.	52
Tabela 3.3 - Métodos de análise dos quatro metais e concentrações dos padrões mistos usados para obtenção das curvas de calibração.	53
Tabela 3.4 - Condições operatórias testadas no processo de dessulfurização, usando o sorvente mais eficiente.	58
Tabela 3.5 - Parâmetros de regressão dos caudalímetros.	66
Tabela 3.6 - Valores de caudais obtidos pelo programa DILAR para as concentrações de SO_2 desejadas.	66
Tabela 4.1 - Tabela resumo da ANOVA (grau de confiança de 95%) para comparação da concentração de cálcio na B100 e B100/0.	90
Tabela 4.2 - Tabela resumo da ANOVA (grau de confiança de 95%) para comparação da concentração de cálcio na C100 e C100/0.	91
Tabela 4.3 - Tabela resumo da ANOVA (grau de confiança de 95%) para comparação da concentração de cálcio na B100 e C100.	91

Tabela 4.4 - Concentrações de metais expectáveis nos sorventes, calculadas por balanço mássico.....	92
Tabela 4.5 - Tabela resumo da ANOVA (grau de confiança de 95%) para comparação da concentração de magnésio na B100 e C100.	93
Tabela 4.6 - Tabela resumo da ANOVA (grau de confiança de 95%) para comparação da concentração de sódio na B100 e C100.	94
Tabela 4.7 - Abundância relativa das várias espécies de minerais identificadas por DRX nos sorventes.	96
Tabela 4.8 - Tabela resumo da ANOVA (grau de confiança de 95%) para comparação do VN do sorvente B100 antes e após utilização num ensaio de dessulfurização.	99

Nomenclatura de compostos químicos

$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	Mullite
$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Ettringite
$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	Aluminato de cálcio
$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	Hidróxido de silicato de cálcio e alumínio
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de alumínio cálcio
syn- CaCO_3	Calcite
syn- SiO_2	Quartzo
syn- $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandite

Nomenclatura

a_0	Coeficiente de ordem zero de regressão linear polinomial referente à calibração do caudalímetro	[g gás/min]
a_1	Coeficiente de ordem um de regressão linear polinomial referente à calibração do caudalímetro	[g gás/(min.V)]
a_2	Coeficiente de ordem dois de regressão linear polinomial referente à calibração do caudalímetro	[g gás/(min.V ²)]
C_{Ca}	Concentração de cálcio no sorvente	[mg Ca/g sorvente]
C_{SO_2}	Concentração de SO ₂ na mistura gasosa em cada instante	[ppmv]
$C_{SO_2,0}$	Concentração de SO ₂ na mistura gasosa à entrada do reator	[ppmv]
C	Concentração do metal da amostra	[mg/L]
C_{metal}	Concentração do metal no balão de diluição	[mg metal/L]
C_{HCl}	Concentração da solução padrão de HCl	[mol/L]
C_{NaOH}	Concentração da solução padrão de NaOH	[mol/L]
G_{mM}	Caudal mássico da uma mistura gasosa dado pela soma dos caudais mássicos dos caudalímetros	[g mistura/min]
G_{m1}	Caudal mássico de SO ₂ /Ar na mistura gasosa	[g _{SO₂/Ar} /min]
G_{m2}	Caudal mássico de Ar de diluição na mistura gasosa	[g Ar/min]
G_{ms}	Caudal mássico do gás de arraste (numa base livre de SO ₂)	[g Ar/min]
G_v	Caudal volumétrico de uma mistura gasosa	[L/min]
G_m	Caudal mássico de uma mistura gasosa	[kg/min]
M_G	Massa molar de uma mistura gasosa	[kg/kmol]
M_{SO_2}	Massa molar do SO ₂	[g/mol]
M_{Ar}	Massa molar do argon	[g/mol]
$m_{sorvente, dessulfurização}$	Massa de amostra utilizada em cada ensaio de dessulfurização	[g amostra]
$m_{sorvente, digestão}$	Massa de sorvente usada na digestão, bs	[g]
$m_{amostra, VN}$	Massa da amostra utilizada em cada réplica	[g]
m_d	Massa da amostra seca	[g]
m_w	Massa da amostra tal e qual	[g]
$m_{SO_2, adsorvida}$	Massa de SO ₂ retida pelo leito no ensaio de dessulfurização	[g SO ₂]
m_{Ca}	Massa de Ca presente em cada sorvente	[g Ca]
n	Número de pontos de regressão	[-]
N_d	Valor neutralizante do sorvente seco	[g Cao/g amostra]

N_{ar}	Valor neutralizante do sorvente tal e qual	[g Cao/g amostra]
P	Pressão absoluta	[Pa]
R^*	Constante dos gases perfeitos ($= 8314 \text{ J.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	[J/(kmol.K)]
T	Temperatura absoluta	[K]
t	Tempo	[min]
V	Resposta de um sensor (força eletromotriz)	[Volts]
V_f	Volume final da recuperação da amostra	[100mL]
V_{HCl}	Volume total da solução padrão de HCl	[mL]
V_{NaOH}	Volume total da solução padrão de NaOH	[mL]
Y	Razão mássica de SO_2 na mistura gasosa	[g SO_2 /g Ar]
y	Fracção molar do SO_2 na mistura	[mol SO_2 /mol]
Y_0	Razão mássica de SO_2 na mistura gasosa à entrada	[g SO_2 /g Ar]
y_0	Fracção molar do SO_2 na mistura à entrada	[mol SO_2 /mol]

Subscriptos

i referente ao iésimo componente de uma mistura gasosa

Abreviaturas

RLFX	Reator laboratorial de leito fixo
TG/DTA	Análise termogravimétrica
UE	União Europeia
HR	Humidade relativa
Int.	Intensidade medida
IRU	Incineração de resíduos urbanos
Lpm	Litro por minuto
BET	Área de superfície específica
COV	Compostos orgânicos voláteis
DeSO _x	Dessulfurização
DRX	Difração por raios-X
FD	Fator de diluição
bs	Base seca
btq	Base tal e qual
GEE	Gases com efeito de estufa
gpm	Grama por minuto
Mtep	Milhões de toneladas equivalentes de petróleo
LFC	Leito fluidizado circulante
LOI	Lossonignition
MW	Megawatt
wt	weight

1 INTRODUÇÃO

A sociedade atual tem vindo a confrontar-se com os riscos que advêm da poluição atmosférica, que podem prejudicar tanto a população e o seu estilo de vida como os seus bens. Os efeitos desta poluição para com a saúde são muito complexos, uma vez que os poluentes que contribuem para a poluição atmosférica provêm de fontes diferentes e assim, os seus efeitos individuais variam de poluente para poluente. Isto é, os poluentes do ar que são inalados afetam gravemente a saúde humana já que danificam os pulmões e as vias respiratórias e são também absorvidos pelo sangue e bombeados por todo o organismo. Para além da saúde humana, a poluição atmosférica afeta também a saúde ecológica de uma região; por exemplo, os aerossóis de sulfato (SO_4^{2-}), através dos processos de limpeza e da chuva ácida levam a uma grave degradação dos ecossistemas terrestres e aquáticos (Pandey, Kumar, & Devotta, 2005).

Devido à exposição ambiental ou ocupacional vastas populações são expostas a dióxido de enxofre (SO_2), estando, assim, em risco de sofrerem efeitos adversos na sua saúde (van Thriel *et al.*, 2010), já que os óxidos de enxofre (SO_x) são conhecidos por serem a maior fonte de poluição atmosférica e que levam, em particular, à formação de *smog* ácido e chuvas ácidas (Mathieu *et al.*, 2013). Mais ainda, esta é uma categoria de poluentes fortemente prejudicial aos seres humanos, pois conduz a problemas como a asma, doenças do foro respiratório, morbidez e até mortalidade (Mathieu *et al.* 2013). Por exemplo, os SO_x podem oxidar e formar ácido sulfúrico (H_2SO_4) levando à danificação dos pulmões e a várias desordens pulmonares como a pieira e a falta de ar (Pandey *et al.* 2005).

O SO_2 é um gás incolor ($1 \text{ ppm} = 1 \text{ ml/m}^3 = 2,66 \text{ mg/m}^3$) e, como é emitido diretamente para a atmosfera é considerado um poluente primário (van Thriel *et al.* 2010). As principais fontes emissoras são as atividades industriais que processam materiais que contêm enxofre (S) (por exemplo: a combustão do carvão, da gasolina e do petróleo), atividades mineiras, fundições de metal. No entanto, este é um gás que também é emitido por fontes naturais como erupções vulcânicas, oceanos, da de composição biológica e dos incêndios florestais (Baltrusaitis *et al.* 2007; van Thriel *et al.* 2010).

É o nariz a via predominante de exposição a SO_2 e é nele que 90% do SO_2 inalado é absorvido e provavelmente dissolvido no fluido que reveste as membranas mucosas que cobrem as mucosas nasais e outros órgãos do aparelho respiratório (van Thriel *et al.* 2010).

1.1 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA DO TEMA

Nos dias que correm as pessoas sentem cada vez mais necessidade de utilizar energia, produtos industriais e agrícolas, meios de transporte, matérias minerais, entre outros, o que conduz à produção de grandes quantidades de gases e partículas que são lançadas para a atmosfera tanto em zonas urbanas como rurais e em zonas industrializadas. Contudo, este não é um problema de agora, remontando-se assim para a Revolução Industrial, que se iniciou no séc. XVIII, ou até antes onde já existiam indústrias metalúrgicas, cerâmicas e de preservação de produtos animais. Mais à frente, no séc. XIX o problema dominante resultava dos fumos e cinzas provenientes da queima de carvão ou fuel em caldeiras de centrais térmicas, locomotivas e barcos, e no aquecimento doméstico. Mais recentemente, no séc. XX associaram-se os poluentes derivados do tráfego automóvel.

Como a poluição atmosférica não se confina aos limites físicos de cada país, Portugal aprovou pelo Decreto-Lei nº 45/80, de 12 de Julho, a Convenção das Nações Unidas sobre Poluição Atmosférica Transfronteiras a Longa Distância, assinada em Genebra a 13 de Novembro de 1973, onde no art. 1º, alínea a) se define a expressão poluição atmosférica que significa “a introdução na atmosfera pelo homem, direta ou indiretamente, de substâncias ou de energia que têm uma ação nociva, de forma a pôr em perigo a saúde do homem, a prejudicar os recursos biológicos e os ecossistemas, a deteriorar os bens materiais e a pôr em risco ou a prejudicar os valores estéticos e as outras legítimas utilizações do ambiente, sendo a expressão “poluentes atmosféricos” entendida no mesmo sentido”.

Estes “poluentes atmosféricos” são imensos, por isso abordar-se-ão aqueles que são mais analisados em fenómenos de poluição do ar. Na Tabela 1.1 estão representadas as espécies poluentes, as suas fontes emissoras e os efeitos que provocam:

Tabela 1.1 - Poluentes, as suas fontes emissoras e os efeitos que provocam na saúde e no ambiente. (Adaptado de (Borrego 1995)).

Poluente	Fonte de emissão	Efeitos na saúde e/ou no ambiente
Dióxido de enxofre (SO ₂)	Provém da combustão de espécies com S: carvão e combustíveis líquidos (indústrias, refinarias e centrais térmicas).	Ação irritante nas vias respiratórias, o que provoca tosse e falta de ar. Agravamento dos sintomas de asma e de bronquite crónica. Em termos ambientais é um dos responsáveis pelas "chuvas ácidas" que destroem as florestas, e também pela acidificação das águas e solos.
Óxidos de Azoto (NO _x)	Queima de combustíveis em altas temperaturas em veículos automóveis e centrais térmicas.	Agem sobre os sistema respiratório, podendo causar irritações e, em altas concentrações, problemas respiratórios e edema pulmonar. Em termos ambientais contribuem para a acidificação do ambiente e, em conjunto com os hidrocarbonetos, para a formação de nevoeiros fotoquímicos.
Ozono (O ₃)	Forma-se a partir dos NO _x , hidrocarbonetos e outros compostos químicos em presença da luz solar. Ao contrário dos outros poluentes, o O ₃ não tem uma fonte própria (é um poluente secundário).	Irritação nos olhos e nas vias respiratórias, agravando doenças pré-existentes, como asma e bronquite, reduzindo as funções pulmonares.
Monóxido de carbono (CO)	Gás tóxico com origem em combustões incompletas (veículos automóveis, aquecimento doméstico).	Provoca problemas ao nível do coração e pulmões e dificuldades respiratórias.
Partículas em suspensão	Apresentam-se sob a forma de fumos (partículas mais leves) ou de poeiras (partículas mais pesadas) e são libertadas por diversos tipos de fontes (processos industriais, combustão, fontes naturais).	Provoca problemas ao nível dos e pulmões e dificuldades respiratórias.
Metais pesados (Chumbo (Pb), Mercúrio (Hg) e Cádmio (Cd))	São lançados na atmosfera como subprodutos de atividades industriais (Pb, Hg e Cd) ou em produtos químicos como fungicidas (Hg).	Não se degradam, acumulando-se no organismo e provocando doenças graves como o cancro.

Tabela 1.1 - Poluentes, as suas fontes emissoras e os efeitos que provocam na saúde e no ambiente. (Adaptado de (Borrego 1995)) (continuação).

Poluente	Fonte de emissão	Efeitos na saúde e/ou no ambiente
Compostos orgânicos voláteis (COV)	Hidrocarbonetos resultantes de atividades antropogénicas relacionadas com a queima de combustíveis tais como processos industriais ou os transportes ou produzidos pela vegetação durante a atividade fotossintética.	Na atmosfera, podem por condensação formar aerossóis e, por reacção com a luz solar dar origem a radicais orgânicos que poderão reagir com outros poluentes.

As fontes de poluição atmosférica podem ser classificadas, quanto à origem, em dois grandes grupos:

- Naturais: incluem o solo, vegetação, vulcões, animais, queima de biomassa, oceano. Nestes casos também se originam poluentes como ácido sulfídrico (H₂S), amoníaco (NH₃), substâncias aromáticas complexas, etc.
- Artificiais ou Antropogénicas: resultam da actividade humana e incluem as instalações industriais, os meios de transporte, os processos de combustão (como lareiras e fogos), agricultura, etc. Destes exemplos resultam também ácido clorídrico (HCl), ácido fluorídrico (HF), óxido sulfúrico (SO₃), hidrocarbonetos, etc.

Quanto à natureza das emissões podem ser classificadas ainda em:

- Fontes pontuais: quando justificam um tratamento individual pela sua importância e carácter local (p.ex: chaminé de uma central termoelétrica)
- Fontes em área: referem-se às emissões difusas, com distribuição mais ou menos homogénea (p.ex: pequenas indústrias em zonas industriais, redes viárias em perímetro urbano, fontes naturais)
- Fontes em linha: associadas às fontes móveis (p.ex: tráfego rodoviário (rural e em auto-estradas ou itinerários principais), caminhos de ferro, etc.) (Borrego 1995).

Relativamente aos poluentes oriundos dos automóveis estes dependem do tipo do motor, se é de explosão ou a diesel, e são emitidos por exaustão do tubo de escape com o tubo aquecido e a frio, por evaporação de COV através do reservatório do combustível e do *cartere* por ressuspensão de partículas na estrada provocadas pelo movimento do

automóvel. Assim, foram impostos alguns limites para reduzir a emissão destes poluentes tais como a imposição de características aos carburantes (redução do teor de S e proibição do uso de combustíveis com Pb), aplicação de catalisadores (que reduzem as emissões de partículas e a redução do seu diâmetro) (Borrego 1995).

Já a remoção dos componentes gasosos pode ser realizada recorrendo a processos como a absorção, a adsorção, incineração e tratamento biológico. A gama de aplicabilidade destas operações é função da concentração dos compostos a remover dos efluentes e do caudal de efluente a tratar (Matos & Pereira 2007).

A absorção é um processo pela qual um ou mais componentes de uma mistura gasosa ao entrar em contacto com uma mistura líquida (líquido lavador) são extraídos da mistura gasosa por dissolução no líquido. A absorção gás-líquido é usada para a remoção de poluentes gasosos tais como SO_x , NO_x , HCl, HF e NH_3 . Na adsorção acontece a concentração de uma substância à superfície de um sólido. Este é um processo físico-químico através do qual certos sólidos (adsorventes como o carvão ativado) concentram moléculas específicas (adsorvatos) à sua superfície a partir de misturas gasosas ou líquidas. Aqui, muitas das vezes é possível recuperar o adsorvente após a sua saturação e até o próprio adsorvato. No caso da incineração dá-se a eliminação de um poluente gasoso através da oxidação desse poluente pelo oxigénio (O_2) do ar a elevada temperatura, dando origem a produtos gasosos simples (como o dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O)) e menos poluentes. Esta técnica aplica-se ao controlo de emissões de substâncias susceptíveis de serem oxidadas tais como hidrocarbonetos, NH_3 , H_2S , etc. O tratamento biológico de efluentes gasosos é composto por um conjunto de técnicas em que são usados seres vivos para remover poluentes presentes nos efluentes gasosos geralmente na presença de O_2 . Por isso, as condições necessárias aos processos não podem prejudicar a população de organismos que os realiza. Os poluentes são substâncias orgânicas embora também seja possível a sua aplicação a substâncias inorgânicas reduzidas como o H_2S e o NH_3 (Matos & Pereira 2007).

Desde cedo que se fala da queima de carvão e de biomassa em instalações industriais para produção de energia e, mais recentemente, na incineração de resíduos, quando a gestão de resíduos urbanos começou a ser uma constante obrigatória. Com isto, deparamo-nos com a geração de grandes quantidades de um resíduo - as cinzas - cuja gestão é um desafio. Por isso, e devido à sua composição (presença de sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO)), surge a possibilidade de valorizar este resíduo, tornando-o adequado à produção de adsorventes responsáveis

pela remoção de alguns dos poluentes ácidos referidos na Tabela 1.1; sendo que neste estudo o foco é o SO₂.

1.1.1 BIOMASSA

De acordo com a Diretiva Europeia 2009/28/CE do parlamento Europeu e do Conselho de 23 de abril, biomassa e “afracção biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura (incluindo substâncias de origem vegetal e animal), da exploração florestal e de indústrias afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fracção biodegradável dos resíduos industriais e urbanos”.

Tendo em conta o Livro Branco da Comissão Europeia “a energia da biomassa é versátil, uma vez que pode ser utilizada para produzir eletricidade, calor ou como combustível para os transportes, conforme as necessidades, e, ao contrário da eletricidade, pode ser armazenada de forma simples e geralmente económica. Além disso, as unidades de produção podem variar de uma pequena escala até aos vários Megawatt (MW)” (CE, 1997).

Efetivamente, a biomassa é vista como a fonte de energia mais promissora para mitigar as emissões de gases com efeito de estufa (GEE). A implementação em grande escala da energia da biomassa pode contribuir para o desenvolvimento sustentável a nível ambiental, social e económico (A. A. Khan, de Jong, Jansens, & Spliethoff 2009).

Como as energias renováveis e alternativas se têm vindo a tornar prioridade em alguns países, a biomassa, nos países industrializados contribui com cerca de 9 a 14% no fornecimento total de energia; mas nos países em desenvolvimento esta é mais elevada, já que grande parte da biomassa é não-comerciável e é usada para cozinhar e aquecer o espaço, geralmente por parte da população mais pobre (A. A. Khan *et al.* 2009).

O aparecimento de mercados cujo objetivo principal é o aproveitamento da biomassa florestal para fins energéticos, deixou de considerar a biomassa como um resíduo e passou a vê-la como um novo recurso florestal com a possibilidade de por um lado melhorar rentabilidade das florestas e por outro contribuir para uma gestão sustentável das florestas (Enersilva 2007).

Assim sendo, a biomassa é considerada como uma fonte de energia renovável com zero a baixas emissões de CO₂, se produzida de forma sustentável (A. A. Khan *et al.* 2009). Isto significa que através do processo de fotossíntese, a energia solar que é absorvida pelas plantas é convertida em energia química, processando o CO₂, a H₂O e os minerais

(nutrientes) em compostos orgânicos e em O_2 . No entanto, durante o processo de combustão a biomassa vai libertar o CO_2 (principal agente do efeito de estufa), que foi anteriormente capturado e que posteriormente voltará a entrar no processo, dando início a um novo ciclo, como se pode observar na Figura 1.1. Deste modo, verifica-se que durante o processo de combustão não se originam mais emissões de GEE. Isto acontece porque a quantidade CO_2 libertado aquando o processo é a mesma de quando ocorre a fotossíntese (Coelho 2010). É devido à raiz da planta que isto acontece, ou seja, esta armazena uma parte do carbono (C) produzido pela planta, todavia, esta tenderá a continuar no solo (Enersilva, 2007). Uma avaliação do equilíbrio de CO_2 mostra que, comparativamente à combustão de carvão, as emissões de CO_2 podem ser reduzidas em 93% (A. A. Khan *et al.* 2009).

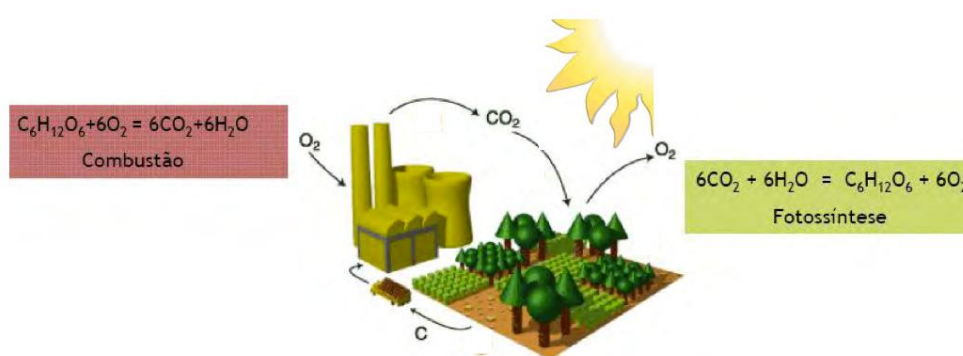


Figura 1.1 - Ciclo do carbono (Fonte: Silva (2009)).

1.1.2 PROCESSOS E TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO ENERGÉTICA DE BIOMASSA

A biomassa pode ser convertida em combustível por meio de vários processos, sendo que esta escolha dependerá do tipo e quantidade de biomassa disponível, do propósito final desejado, das normas ambientais, das condições económicas, etc. A biomassa pode ser diretamente queimada como combustível para produzir calor ou energia elétrica, por exemplo, mas desta forma pode ser considerada uma fonte de poluição. Dito isto, é importante a transformação da biomassa em combustíveis líquidos ou gasosos, que podem substituir o petróleo. Na Figura 1.2 pode ver-se a variedade de combustíveis líquidos e gasosos que derivam da biomassa (Saidur, Abdelaziz, Demirbas, Hossain, & Mekhilef 2011).

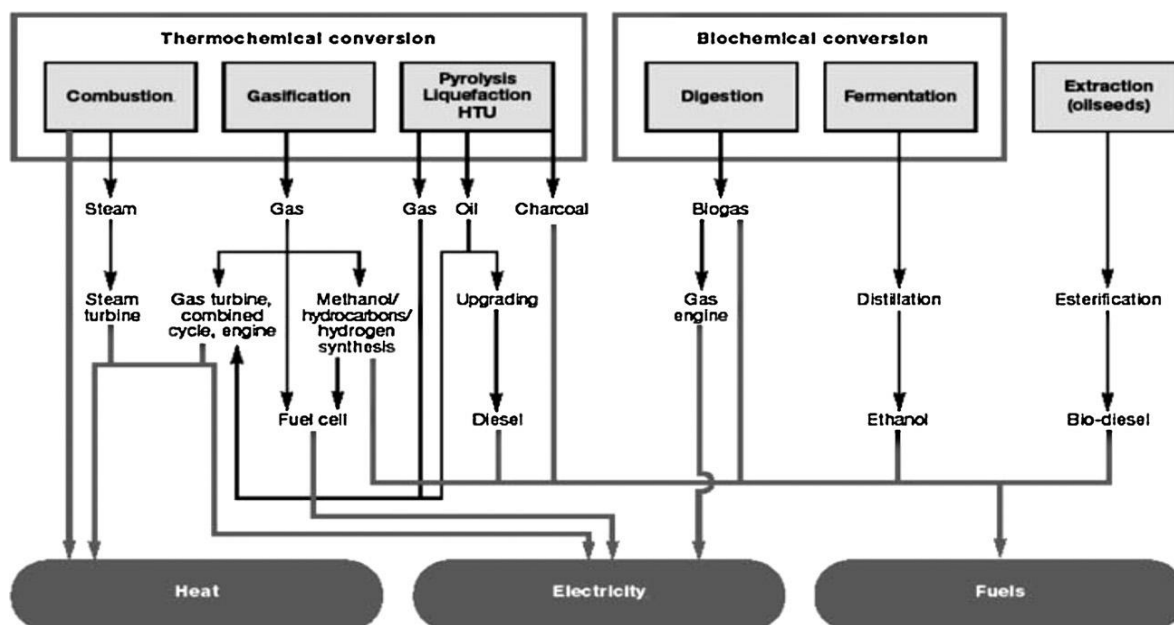


Figura 1.2 - Principais opções de conversão de biomassa em combustíveis alternativos (Fonte: Saidur *et al.* (2011)).

A biomassa pode ser convertida numa forma de energia através de vários métodos, onde o principal deles é a conversão termoquímica onde a combustão, a gasificação e a pirólise são utilizados para recuperar energia a partir da biomassa. Seguidamente vem a conversão bioquímica (preferida para a biomassa com alto teor em água), onde são os microrganismos que durante a fermentação, a digestão anaeróbia e a esterificação libertam energia a partir da biomassa. Finalmente, a conversão química (que não está presente na Figura 1.2), onde através de várias reações químicas é extraída energia da biomassa. Outra tecnologia é representada por processos de extração mecânica capazes de produzir energia em formas de biodiesel. No entanto, o custo do biodiesel atualmente comparativamente com os combustíveis fósseis não torna esta opção competitiva (Caputo, Palumbo, Pelagagge, & Scacchia 2005).

Em 2003, a biomassa contribuiu com 69 Mt_{eq} (milhões de toneladas equivalentes de petróleo) para o sistema de energia na União Europeia (UE25) que representou 4% da energia primária total de entrada (Saidur *et al.* 2011). Em 2010, a sua contribuição ultrapassou os 126 Mt_{eq} e, crê-se que este tipo de energia cresça em 0,2% até 2025 (Energy Outlook 2013). Em comparação com outras fontes de energia renováveis de calor como a energia térmica solar ou geotérmica, a biomassa ainda é a fonte dominante, pois é responsável por 96% do calor renovável e por isso das tecnologias de conversão termoquímica de biomassa a que faz mais sentido neste momento é a combustão (Saidur *et al.* 2011).

A combustão pode ser definida como uma completa oxidação do combustível, originando os gases CO_2 e H_2O , cinzas e libertando energia. Os gases que são libertados podem ser usados para produção de vapor de água e/ou eletricidade e para aquecimento direto de indústrias, residenciais e água (Demirbas 2005).

1.2 OBJETIVOS E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Devido aos problemas que as emissões de SO_x provocam nos seres humanos e nos ecossistemas é que muitos países e a EU decretaram ou estão a aprovar regulamentos de emissões de SO_x para a atmosfera cada vez mais rigorosos, para serem cumpridos pelas indústrias (Mathieu *et al.* 2013).

Assim, o objetivo deste trabalho é a avaliação das cinzas volantes, provenientes da queima de biomassa, na dessulfurização (DeSO_x) de um gás. Como objetivos específicos:

- Preparação e caracterização de adsorventes com cinzas volantes
- Ensaios de dessulfurização, com os adsorventes preparados, à escala laboratorial.

Este documento inicia-se com este primeiro capítulo, onde se refere a motivação e importância da sua realização, seguindo-se uma breve descrição da biomassa e dos seus processos e tecnologias de conversão energética.

O segundo capítulo corresponde à revisão bibliográfica do assunto estudado, isto é, resume os três métodos de dessulfurização existentes, apresenta um resumo do que tem vindo a ser feito até à data no que toca a sorventes de cinzas volantes com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na captura de SO_2 e refere as propriedades das cinzas volantes de carvão, das cinzas de incineração de resíduos urbanos (IRU) e das cinzas de biomassa. Também refere possíveis aplicações que as cinzas volantes podem ter de modo a serem valorizadas.

O capítulo seguinte aborda a metodologia experimental aplicada, o quarto capítulo os resultados obtidos e sua discussão e as principais conclusões. No capítulo cinco são tecidas as considerações finais deste estudo, e indicadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

Há já várias décadas que novas técnicas de dessulfurização têm vindo a ser desenvolvidas. Porém, a maior parte delas não passa da escala laboratorial, nunca vindo a ser implementadas à escala industrial.

Dependendo do tipo de combustível e das instalações de combustão, o controlo das emissões de SO_x pode ser realizado numa das três etapas: (1) na pré-combustão, (2) na combustão (chama) e (3) na pós-combustão. Enquanto no setor do petróleo, os métodos de dessulfurização de gasolina e gasóleo utilizados nas refinarias apresentam uma forma de tratamento na fase da pré-combustão, no setor do carvão as tecnologias existentes para controlar as emissões de SO_x estão maioritariamente efetuados na pós-combustão (Mathieu *et al.* 2013).

Historicamente, o método mais aplicado para diminuir a quantidade de SO_x emitida para a atmosfera é a sua adsorção por materiais óxidos básicos (Mathieu *et al.*, 2013). E os processos de dessulfurização dos gases de combustão existentes são três: (1) dessulfurização seca (ou adsorção seca), (2) dessulfurização húmida (ou lavagem húmida) e (3) dessulfurização semi-seca (ou processo seco/húmido) (Martinez, Izquierdo, Cunill, & Tejero 1991; Tsuchiai, Ishizuka, Nakamura, Ueno, & Hattori 1996; Tsuchiai, Ishizuka, Ueno, Hattori, & Kita 1995; Yamamoto *et al.* 2006). Estes três métodos encontram-se descritos no ponto 2.2.

Os adsorventes à base de CaO , tais como o calcário, a cal hidratada e a cal estão entre os materiais mais utilizados para a dessulfurização industrial, sendo que a maioria destes processos que capturam os compostos de S dos gases de combustão estão confinados maioritariamente às vias húmida e seca (Mathieu *et al.* 2013). No ponto 2.3 encontra-se referido os materiais óxidos responsáveis pela remoção do SO_2 e, de uma forma resumida, o que tem vindo a ser realizado por diversos autores relativamente a ensaios de dessulfurização recorrendo a sorventes que conjugam cinzas volantes e CaO ou Ca(OH)_2 .

A secção seguinte (ponto 2.4) descreve as propriedades, a composição química, elementos maioritários das cinzas resultantes da combustão de carvão, da incineração de

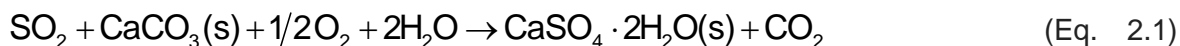
resíduos urbanos e da queima de biomassa. Também refere de que formas é que elas podem ser valorizadas, tendo sempre em foco a não deposição destas em aterro.

2.2 MÉTODOS DE DESSULFURIZAÇÃO (“DESO_x”)

Como foi referido anteriormente, os compostos de SO_x são removidos dos gases de combustão, através de diversos tipos de unidades de dessulfurização, por via: húmida, seca e semi-seca (Dahlan, Lee, Kamaruddin, & Mohamed 2006).

2.2.1 DESSULFURIZAÇÃO HÚMIDA

O processo de dessulfurização húmida é muito eficaz na remoção de SO₂ e o gesso (CaSO₄) é o subproduto que pode ser obtido deste método (Yamamoto *et al.* 2006). A remoção do S dá-se por absorção química, utilizando uma pedra calcária ou lama de cal hidratada em torres de pulverização (Martinez *et al.* 1991). Por exemplo, uma suspensão aquosa de pedra calcária é pulverizada dentro das torres, onde contacta com os SO_x presentes nos gases de combustão, formando o gesso (CaSO₄ · 2H₂O). Aproximadamente 95% de SO₂ é removido e a reação que se segue ocorre durante este processo (Mathieu *et al.* 2013):



Para a remoção de SO₂ dos gases de combustão, um processo húmido usando carbonato de cálcio (CaCO₃) como sorvente é o mais comumente utilizado nas centrais termoelétricas. Crê-se que a dessulfurização se inicia com a dissolução do SO₂ na água seguida da reação com o CaCO₃ para formar sulfito de cálcio (CaSO₃) na forma de precipitado. O CaSO₃ é oxidado pelo ar para formar sulfato de cálcio CaSO₄ bi-hidratado como subproduto (Tsuchiai *et al.* 1995). Este é um processo muito utilizado em caldeiras de grande escala como aquelas instaladas em centrais de petróleo ou de carvão (Dahlan *et al.* 2006).

O processo não é regenerativo, portanto para além de ter um grande inconveniente económico (elevados consumos de água e da suspensão de calcário), também tem um forte inconveniente ambiental - a libertação de CO₂ que é um GEE e a geração de grandes volumes de águas residuais. Esta problemática leva à necessidade de se adquirir equipamentos de descontaminação da água residual resultante, sendo que o seu

custo é muito elevado. Outro dos pontos negativos é a geração de grandes quantidades de gesso de baixo grau que não pode ser sempre comercializado (Mathieu *et al.* 2013). Mais ainda, é um processo que requer um grande espaço para o seu equipamento ser instalado (Dahlan *et al.* 2006).

2.2.2 DESSULFURIZAÇÃO SECA

Os métodos de dessulfurização seca apresentam baixos custos, não necessitam de água e os compostos de S são capturados na forma de CaSO_4 (Yamamoto *et al.* 2006), porém não são tão usados como os métodos húmidos (Tsuchiai *et al.* 1995). Na dessulfurização seca a suspensão de Ca(OH)_2 (geralmente cal misturada com água) é introduzida numa torre de pulverização seca. Por exemplo, esta suspensão é atomizada e injetada próximo da saturação, nos gases de combustão em que as gotículas carregadas de cálcio (Ca) vão reagindo com o SO_2 à medida que se evaporam na torre. O subproduto seco obtido é recolhido na parte inferior do secador de pulverização usando sistemas de separação, tais como precipitadores eletrostáticos ou filtros de mangas. O subproduto é uma mistura seca de sulfito/sulfato de cálcio e as reações que se seguem dão-se no sistema de dessulfurização seco para temperaturas abaixo dos 400°C , tanto na presença como na ausência de O_2 (Mathieu *et al.* 2013):



Basicamente, este método utiliza sorventes alcalinos sólidos para capturar o SO_2 através de processos de neutralização (Dahlan *et al.* 2006).

A lavagem a seco apresenta um custo de operação menor comparativamente ao da lavagem húmida, já que é necessária menos energia e não são produzidas águas residuais (Mathieu *et al.* 2013). As eficiências dos processos de dessulfurização por via seca não são tão elevadas quanto as de via húmida uma vez que, uma grande fração do Ca(OH)_2 não reage devido à deposição, na superfície das suas partículas de CaSO_4 (Tsuchiai *et al.* 1995). Este é um método mais simples do que o húmido e é mais adequado em caldeiras de menores dimensões (Dahlan *et al.* 2006).

Tsuchiai *et al.* (1995) e Tsuchiai *et al.* (1996) referem que um sorvente preparado a partir de CaO, CaSO₄ e cinzas volantes de carvão mostram uma elevada eficiência na utilização do Ca no processo de dessulfurização seca. Eles relatam que o envelhecimento da suspensão que contém CaO, CaSO₄ e as cinzas volantes a uma temperatura de 100° C e a sua sucessiva secagem são essenciais para tornar um sorvente ativo. Mencionam ainda que essa elevada atividade resulta de estruturas microporosas dos sorventes. O CaSO₄ é o produto da reação entre sorvente à base de Ca e SO₂ a altas temperaturas, e também está presente com o CaSO₃ nos processos a baixas temperaturas (Fernández & Renedo 2003).

Um dos processos de dessulfurização por via seca mais económico utilizado, é o de injeção direta de calcário. Contudo, a eficiência de remoção de SO₂ deste método é muito baixa devido à reduzida taxa de utilização de Ca e ao baixo tempo de residência da cal. Numa das tentativas de melhorar esta capacidade de captura da cal, verificou-se que os sorventes preparados por misturas de cinzas volantes e lamas de cal hidratada podem aumentar a taxa de utilização do Ca e que os silicatos de cálcio formados pela reação de hidratação das cinzas com o Ca(OH)₂ conduz ao aumento da capacidade de captura do SO₂. Todavia, estes métodos são difíceis de aplicar comercialmente, uma vez que a reação de hidratação requer a temperatura elevada de 100° C e um longo tempo de reação (10-15h) (Matsushima *et al.* 2004).

2.2.3 DESSULFURIZAÇÃO SEMI-SECA

Os processos de dessulfurização semi-seca são muito eficazes e necessitam de menos água do que os de dessulfurização húmida; no entanto, a água é imprescindível para que este processo atinja taxas de dessulfurização elevadas, o que para muitos países com escassez de água (p.ex. China) é inexequível (Yamamoto *et al.* 2006).

Nos últimos anos os métodos semi-secos, que são baseados na injeção de um adsorvente sólido e água numa conduta de gases de combustão, têm vindo a ser desenvolvidos devido ao seu baixo custo. Consoante o modo como o adsorvente e a água são introduzidos na conduta, estes processos podem ser categorizados em dois grupos: (1) o adsorvente é injetado como uma suspensão (p.ex: Bechtel CZD, General Electric IDS, e EPA E-SOX), e (2) o adsorvente é injetado seco e a água separadamente (p.ex: Dravo HALT, EPRI, e Consol Cool side). Quase todos estes aplicam cal hidratada como adsorvente, e a remoção de SO₂, secagem das partículas do adsorvente e a humificação do gás ocorre simultaneamente. O SO₂ é removido não apenas pelas

partículas do adsorvente húmido na conduta, mas também à medida que estas vão secando e o gás humedecendo, que pode acontecer no último compartimento da conduta e no sistema de recolha de partículas. A vantagem dos processos semi-secos em relação aos tradicionais métodos húmidos é que um resíduo sólido seco é produzido e a montagem deste tipo de equipamento é mais fácil nas instalações industriais já existentes (Martinez *et al.* 1991).

2.3 SORVENTES DE SO_x

Numa tentativa de contornar as limitações descritas anteriormente nos três processos de dessulfurização, foram efetuados muitos estudos para desenvolver sorventes suportados por óxidos metálicos que, para além de removerem eficazmente o SO₂, também possuem uma grande área de superfície e uma elevada estabilidade estrutural. Nas investigações realizadas até à data, os materiais óxidos responsáveis pela remoção de SO₂ classificam-se em quatro categorias (Mathieu *et al.* 2013):

- Óxidos simples
- Óxidos mistos, incluindo espinelas e óxidos suportados por alumina
- Óxidos suportados por materiais carbonáceos (carvão ativado e fibras de carbono)
- Óxidos suportados por materiais porosos à base de sílica (zeólitos, minerais mesoporosos ou argilosos)

Entende-se por sorvente materiais insolúveis ou misturas de materiais usados para recuperar líquidos ou captar espécies gasosas, através de mecanismos de adsorção, absorção ou ambos (APA 2014).

Na secção 2.3.1 será apresentado um resumo sobre os sorventes desenvolvidos para a dessulfurização, sendo eles constituídos por óxidos simples e hidróxidos (mais especificamente CaO e Ca(OH)₂). Sobre os restantes tipos de óxidos responsáveis pela remoção de SO₂ aconselha-se a leitura do artigo de revisão de Mathieu *et al.* (2013).

Óxidos simples e hidróxidos (Óxidos e hidróxidos de cálcio e de magnésio) e cinzas volantes

Com o objetivo de sintetizar os sorventes à base de Ca que apresentassem uma grande reatividade com o SO₂, os materiais siliciosos de base (cinzas volantes de carvão, cinzas de óleo de palma, terra de diatomáceas e sílica ativa) têm de ser ativados com CaO ou Ca(OH)₂ (Dahlan *et al.* 2006). Por outro lado, misturas de cinzas volantes com Ca(OH)₂ mostram uma melhor reatividade com o SO₂ do que o Ca(OH)₂ sozinho (Dahlan *et al.* 2006; Fernández, Renedo, Garea, Viguri, & Irabien 1997) como se pode ver na seguinte Figura 2.1. Estes resultados foram obtidos através da realização de ensaios de dessulfurização às condições de 80° C e 50% de humidade relativa (HR) e com um gás de alimentação com a seguinte composição: 1000ppm de SO₂, 5% de O₂ e 10% de CO₂ em azoto (N₂). Adicionalmente, o uso de cinzas volantes como material para sorventes que reajam com SO₂ é atrativo tanto do ponto de vista económico como ambiental, já que as cinzas volantes são o resíduo resultante em maior quantidade das centrais termoelétricas (Fernández *et al.* 1997; Karatepe, Ersoy-Mericboyu, Demirler, & Kucukbayrak 1998) e das instalações de incineração de resíduos (Rémond, Pimienta, & Bentz 2002; Shi & Kan 2009; Vassilev, Braekman-danheux, & Laurent 1999; Wu, Shi, & Guo 2011).

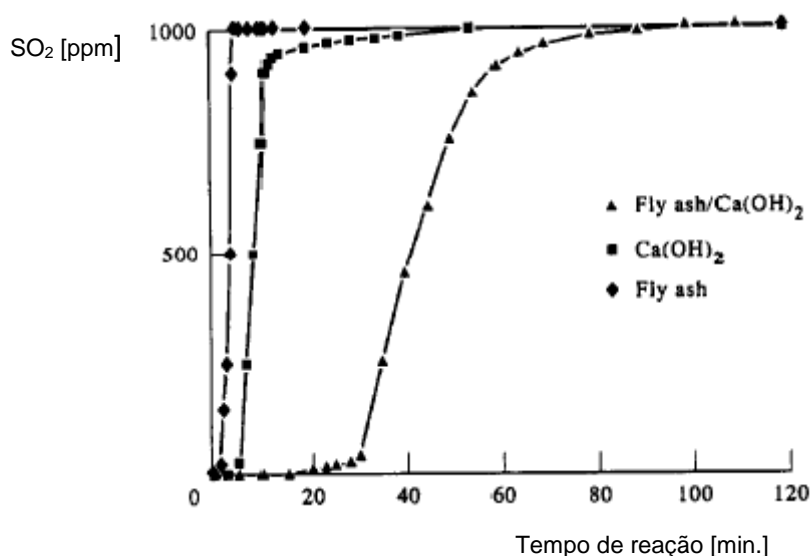


Figura 2.1 - Adsorção de SO₂ por um sorvente de cinzas volantes/Ca(OH)₂ e os seus componentes base às condições de dessulfurização de 80° C e 50% de HR e a fazer passar um gás de alimentação constituído por 1000ppm de SO₂, 5% de O₂ e 10% de CO₂ em N₂. (Adaptado de (Davini 1996)).

A percentagem de utilização de Ca(OH)_2 é importante pois está relacionada com a economia do processo de dessulfurização e com a perspetiva de reciclagem de grandes quantidades de cinza provenientes da queima de carvão (Davini 1996).

O controlo das emissões de SO_2 por injeção de sorventes contendo Ca tem sido bastante usado em casos de baixas temperaturas (abaixo dos 150°C) e altas temperaturas (no forno de injeção, $700\text{-}1200^\circ\text{C}$); contudo, menos desenvolvidos a temperaturas médias (injeção economizadora, $300\text{-}600^\circ\text{C}$) (Renedo & Ferna 2002).

Vários são os autores que estudaram a remoção de SO_2 dos gases de combustão através da cal. Muñoz-Guillena *et al.* (1996) estudaram esta remoção por amostras de CaO, obtidas por calcinação de diferentes tipos de pedra calcária, a temperaturas de 800°C e na presença e ausência de O_2 . A capacidade que o sorvente teve para capturar o SO_2 diminuiu na presença de O_2 , isto porque se forma uma camada de CaSO_4 que tem a tendência de rodear o CaO e a limitar a difusão das moléculas de SO_2 no interior das partículas de CaO. Quando o sorvente atinge a saturação, e dependendo da natureza da pedra calcária, a capacidade de adsorção a 800°C variou de 590 a 990 mg SO_2/g sorvente para um gás de alimentação com 0,3% de SO_2 em Hélio (He) determinado pelo método de análise termogravimétrica (TG/DTA) com um caudal de 60mL/min.

Outros foram os estudos que abordaram a adição de cinzas volantes a Ca(OH)_2 ou a CaO, de modo a atingir uma melhor taxa de remoção de SO_2 . As chamadas reações pozolânicas (ver explicação no ponto 2.3.1.1) entre Ca(OH)_2 ou CaO e SiO_2 ou Al_2O_3 contidas nas cinzas volantes dão origem a materiais fortemente hidratados, particularmente compostos hidratados de alumínio-silicato de cálcio que apresentam grandes áreas de superfície específica, o que melhora a capacidade de adsorção de SO_2 (Mathieu *et al.* 2013). Com uma temperatura mais baixa, 300°C , (Bueno-López, García-Martínez, García-García, & Linares-Solano 2002) estudaram a captura do SO_2 através de sorventes preparados com diferentes misturas de Ca(OH)_2 – 80wt% – e 20wt% dos sólidos inorgânicos : Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, dióxido de titânio (TiO_2) ou carbetto de silício (SiC). Os ensaios de remoção de SO_2 foram realizados por TG/DTA a 300°C com uma corrente gasosa de 0,3% de SO_2 e 5% de O_2 em N_2 (caudal = 90mL/min), sendo que as amostras foram previamente aquecidas a 450°C durante 10 min. com uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$ sob N_2 ; isto para o Ca(OH)_2 ser decomposto em CaO. As capacidades de adsorção variaram de 310 a 330mg SO_2/g sorvente. A regeneração deste sorvente foi realizada sob N_2 com aquecimento deste por 10min. a uma taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até se atingir a temperatura de 880°C , ocorrendo assim uma perda de atividade de 68%,

onde se adicionou SiC, para 82%, com adição de SiO₂ ou TiO₂. Outros autores, (García-Martínez, Bueno-López, García-García, & Linares-Solano 2002), concluíram que depois da regeneração térmica, realizada a 500 ou 880 °C, a capacidade de adsorção do CaO medida por TG/DTA a 300 °C e utilizando 0,3% de SO₂ em N₂, diminui dramaticamente desde 250 até 42mg SO₂/g sorvente. Mais ainda, estes autores justificam esta perda de atividade devido à transformação de CaSO₃ em CaSO₄ e em CaS durante o tratamento térmico assim como a um aumento do tamanho das partículas de CaO. Esta perda de capacidade de adsorção dos sorventes de CaO está relacionada com o tamanho das partículas dos calcários ou da cal hidratada. Assim, quanto menor for o tamanho das partículas, maior vai ser o tempo de penetração (*breakthrough*), assim como a sua conversão em SO₄²⁻ (Mathieu *et al.* 2013). Outros autores como Dahlan *et al.* (2006) mencionam que a capacidade de dessulfurização dos sorventes de CaO preparados através de misturas de Ca(OH)₂/cinzas volantes aumentam em função da sua área de superfície específica, da distribuição do tamanhos dos poros e da sua morfologia superficial e que materiais ricos em SiO₂, como a cinza de casca de arroz, apresentam um grande potencial no processo de dessulfurização de gases de combustão em caldeiras de pequena escala industrial. Os mesmos autores desenvolveram um modelo matemático que relaciona todos os passos necessários à preparação do sorvente para a sua atividade de dessulfurização. Assim, as variáveis de preparação do sorvente estudadas foram o período de hidratação (em horas), a quantidade de cinzas de casca de arroz e a quantidade de CaO (em gramas), a quantidade de água adicionada (em mililitros) e a temperatura de hidratação (em graus Celsius). Com base neste modelo, as quantidades de cinza de cascas de arroz e de CaO e o período de hidratação utilizados no processo de preparação influenciou significativamente a atividade de dessulfurização deste sorvente. Entende-se por área de superfície específica (BET) uma medida da superfície de uma dada massa de partículas sólidas acessível a um gás. O princípio deste método baseia-se no fenómeno da adsorção física de moléculas de gás à superfície de um sólido, e é suportado pela teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A quantidade de gás adsorvido está diretamente relacionada com a superfície acessível de sólido. O gás mais usado nestes ensaios é o N₂, a pressões vizinhas de 1 atmosfera (atm) e à temperatura de saturação (77 K) (Matos 1995). Razões iniciais (wt %) de cinza volante/Ca(OH)₂ de 1/3, 5/3, 9/3 e 15/3 hidratadas a 90° C (com uma razão (wt %) de líquido/sólido de 10/1) entre períodos de 3 a 37h foram estudadas por Renedo & Ferna (2002). De seguida, estas amostras foram filtradas num filtro com o tamanho de 0,45 micrómetros (µm) e secas numa estufa a 105° C durante 1 hora. Por conseguinte, o

sólido obtido foi testado numa reação de dessulfurização de gases de combustão com as características de 57° C de temperatura e 52% de HR. Como conclusões retiraram que o tamanho das partículas de todos os sorventes, independentemente da razão inicial de cinzas volantes/ Ca(OH)_2 , decresceram com o tempo de hidratação à medida que os novos silicatos de cálcio se foram formando para atingir o valor constante de 12-13 μm . Mais ainda, a utilização Ca (moles SO_2 /moles Ca) para todas as amostras preparadas foram superiores às obtidas quando os autores fizeram o teste, às mesmas condições acima descritas, utilizando apenas Ca(OH)_2 . Esta utilização de Ca está relacionada com o desaparecimento do Ca(OH)_2 para formar produtos reativos.

Estes investigadores referem ainda que a reação de hidratação entre as cinzas volantes e o Ca(OH)_2 deve prolongar-se até à conclusão da reação pozolânica. E que para se obter uma máxima utilização de Ca a melhor amostra é aquela com o rácio inicial de cinzas volantes/ Ca(OH)_2 de 5/3 com o maior tempo de hidratação (37h), onde não há um excesso de cinzas volantes. No entanto, do ponto de vista prático, a melhor condição é o sólido com a razão de 9/3, que apesar de implicar uma maior utilização de produtos e uma diminuição da utilização de Ca, envolve um menor tempo de hidratação.

Ishizuka *et al.* (2000) demonstram que um sorvente altamente ativo é preparado usando CaO, em vez de Ca(OH)_2 , juntamente com cinza volante de carvão e CaSO_4 e ainda se torna superior quando o CaO utilizado apresenta uma forma granular (3-5mm de diâmetro). No entanto, se o CaSO_4 é adicionado anteriormente à etapa do tratamento hidrotérmico, não se forma um sorvente fortemente ativo contra o SO_2 (Ishizuka, Yamamoto, & Murayama 2001). O material resultante foi transformado em pellets de 6mm de comprimento e 10mm de diâmetro, sendo posteriormente submetidos a um tratamento hidrotérmico com vapor a 100° C seguido de uma secagem de 2 horas a 200° C. O tratamento hidrotérmico do sólido também contribui para aumentar a sua atividade e, neste caso, o período de hidratação das amostras usando CaO é necessário para uma bom ensaio de dessulfurização é menor do que com o Ca(OH)_2 . Este facto pode dever-se à formação de silicatos de cálcio onde os átomos de silício (Si) presentes nas cinzas volantes são utilizados. A atividade do sorvente quando não se adiciona CaSO_4 não apresenta crescimento, o que leva a crer que a presença de CaSO_4 no tratamento hidrotérmico promove a formação de espécies ativas para a reação de dessulfurização. Isto leva a crer que a presença de CaSO_4 pode aumentar a taxa de lixiviação de SiO_2 e Al_2O_3 das cinzas volantes (Ishizuka *et al.* 2000).

No processo de hidratação, ocorre a reação exotérmica seguinte (Ishizuka *et al.* 2000):



Outros foram os autores, (Tsuchiai *et al.* 1995), que adicionaram CaSO₄ aquando a preparação dos sorventes de cinza volante de carvão e CaO, sendo este um sorvente altamente eficaz na remoção do SO₂. Após esta mistura, onde também adicionaram água, procedeu-se ao tratamento hidrotérmico, onde durante 15h (em algumas preparações este tempo variou de 3 a 30h) se manteve esta pasta em constante agitação à temperatura de 95° C. Depois desta hidratação, a mistura foi filtrada e seca a 200° C por 2h, onde em alguns casos esta pasta passou por um procedimento de secagem em vácuo ou seca ao ar numa gama de temperaturas dos 70-600° C. Esta temperatura de secagem afeta a atividade do sorvente; neste caso, a amostra apresenta uma crescente atividade com o crescente aumento da temperatura de secagem, alcançando o máximo quando o sorvente foi seco a 400°C. Acima desta temperatura, a atividade decresce. Também o conteúdo em CaCO₃ aumenta com o aumento da temperatura de secagem. Por exemplo, este composto contido no sorvente seco a 200° C era de 14%, aumentando para 19% quando o sorvente foi seco a 600° C. A formação do CaCO₃ pode resultar da desidratação do Ca(OH)₂ em CaO seguida de uma reação com o CO₂ presente no ar.

Depois dos ensaios de dessulfurização, estes autores afirmaram que o SO₂ foi absorvido no sorvente para formar CaSO₄ anidro como produto final. A absorção deste gás em Ca(OH)₂ também produz CaSO₄ anidro, no entanto, a amostra produzida foi caracterizada por uma elevada utilização de Ca quando comparado com o Ca(OH)₂: mais de 80% de Ca da amostra foi utilizado na absorção do SO₂ para formar CaSO₄. A baixa utilização de Ca pelo Ca(OH)₂ pode ser resultado da sua pequena área de superfície e é na camada superficial que o SO₂ reage com o Ca(OH)₂. A superfície exterior das partículas de Ca(OH)₂ convertem-se em CaSO₄, mas a parte interior das partículas do Ca(OH)₂ é deixada inalterada. A área de superfície (m²/g amostra) e o volume dos poros (cm³/g amostra) das amostras aumentam monotonamente com o tempo de hidratação. Por outro lado, o diâmetro médio do poro (µm) calculado pelo volume dos poros aumentou com o tempo de hidratação alcançando o seu máximo no tempo de hidratação de 15h, diminuindo com hidratações mais longas. A dessulfurização também aumentou com o tempo de hidratação alcançando a sua actividade máxima em 12h e durante estas horas formou-se ettringite (mineral de alumínio de sulfato de cálcio hidratado, Ca₆Al₂(SO₄)(OH)₁₂·26H₂O) e monossulfato.

Numa tentativa de combater a desertificação no nordeste da China, Matsushima *et al.* (2004) também recorreram ao subproduto do processo de dessulfurização seca que

desenvolveram num leito fluidizado circulante (LFC), usando cinzas volantes/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como sorvente, para os ajudar a alcalinizar os solos. Assim, tentaram alcançar uma elevada eficiência de remoção de SO_2 sob condições secas ao mesmo tempo que produziam CaSO_4 para ser usado na alcalinização do solo, situação que foi alcançada, pois obteve-se uma razão de remoção de SO_2 de 83% e um subproduto rico em CaSO_4 foi produzido.

Um solo alcalino contém um excesso de colóides de sódio (Na) permutável e apresenta carbonatos (CO_3^{2-}) solúveis na forma de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3). Um excesso de Na na fase permutável causa um colapso das partículas do solo dando lugar a um solo com uma densa estrutura e a uma permeabilidade baixa. Assim, para o solo se tornar alcalino o ião Na^+ permutável precisa de ser substituído por Ca^{2+} , sendo que o CaSO_4 é o composto que fornece Ca^{2+} a solos alcalinos mais comum, já que não é tóxico para as plantas, é fácil de manusear e moderadamente solúvel e é um subproduto dos processo dedessulfurização. O efeito químico de CaSO_4 em solo alcalino é dado pela equação:

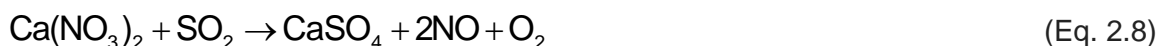


Onde X representa a fase de troca do solo. A troca de Ca por Na no solo resulta na floculação das partículas do solo e restauração da estrutura porosa, causando elevada permeabilidade (Matsushima *et al.*, 2004). Estes mesmos autores examinaram o efeito da temperatura entre 320 e 380° C no processo de dessulfurização e mostraram que a taxa de SO_2 removido atingiu a maioridade nos 350° C. Ao longo deste intervalo de temperaturas, a taxa de remoção de SO_2 aumentou dos 320 até aos 350° C (rapidamente dos 335-350° C), diminuiu desde os 350 até aos 375° C e aumentou de novo com o aumento da temperatura acima dos 375° C, sendo que numa das experiências a taxa de remoção de SO_2 foi quase a mesma que a 350° C. Esta tendência pode ser explicada da seguinte forma: usualmente, a taxa de conversão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na reação que acontece entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e o SO_2 aumenta com o aumento da temperatura, o que ficou confirmado no intervalo dos 320-350° C. Além disso, a taxa de conversão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na reação entre este composto e o SO_2 aumenta acentuadamente em torno da temperatura de desidratação uma vez que a reação de desidratação produz uma estrutura mais porosa no interior das partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A desidratação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ teve início nos 350° C sob as condições secas a que esta experiência se deu e por isso a taxa de remoção do SO_2 aumentou rapidamente dos 335-350° C. O decréscimo da taxa de remoção do SO_2 na gama dos 350-375° C é considerado ser o resultado do sorvente a ser convertido de

Ca(OH)₂ em CaO pela desidratação do primeiro, já que a reação entre o CaO e o SO₂ é inferior do que acontece entre Ca(OH)₂ e SO₂. Acima dos 375° C a taxa de remoção do SO₂ aumenta de novo assim como a taxa da reação entre CaO e SO₂ aumenta com o aumento da temperatura. No entanto, outros estudos relatam que a taxa de reação de CaO com SO₂ é menor do que a de Ca(OH)₂ com SO₂. Em contraste, o CaO formado pela desidratação de Ca(OH)₂ é tão ativo quanto o próprio Ca(OH)₂. Desta forma não conclusiva, serão necessárias mais pesquisas para clarificar o motivo para esta dependência da temperatura na taxa de remoção de SO₂.

Também os materiais alcalinos influenciam a adsorção de SO₂ em substâncias portadoras de CaO: materiais contendo espécies alcalinas podem permanecer à superfície do CaO como resultado de condensação ou simplesmente podem segregar-se à superfície. O Na pode favorecer a interação entre o SO₂ e o CaO e, analogamente a interação entre SiO₂ e o SO₂ é enaltecida pela presença de Na, devendo-se tanto à ativação de zonas vizinhas pela sua doação de elétrons de Na ou pela formação de ligações Na-O-Ca. Os metais alcalinos lítio (Li) e potássio (K) também melhoram a interação do SO₂ com o CaO, sendo que é o Li que apresenta melhores resultados devendo-se ao tamanho do metal alcalino e do seu efeito eletrônico. Quantidades elevadas de K originam sulfitos e sulfuretos no CaO após a sua exposição ao SO₂ enquanto para quantidades baixas apenas se observam sulfuretos (Siriwardane, 1987).

O efeito do ferro (Fe) e de outras espécies para aumentar a capacidade das cinzas volantes/Ca(OH)₂ como sorvente foi igualmente estudado. Portanto, adicionou-se nitrato de ferro (Fe(NO₃)₃) na preparação do sorvente e, passados 90 minutos a taxa de utilização de Ca era cerca de 10% superior do que para o sorvente formado apenas com cinzas volantes/Ca(OH)₂. No entanto, não é o Fe o responsável pelo aumento da capacidade de dessulfurização do sorvente mas sim o NO₃⁻. O mecanismo com o objetivo de reforçar a utilização de Ca foi investigado verificando-se que nitrato de cálcio (Ca(NO₃)₂) foi produzido no sorvente e reagiu com o SO₂, de modo que se deu a reação (Yamamoto *et al.* 2006):



Martinez *et al.* (1991) prepararam vários sorventes com diferentes razões (wt %) de cinzas volantes/Ca(OH)₂ (6, 12 e 18), adicionaram água (rácio (wt %) de água/sólido = 15/1) e optaram por temperaturas (55, 70 e 85° C) e tempos (2, 4,5 e 7 horas) de hidratação também diferentes e juntamente com estes testaram amostras de cinzas volantes apenas e Ca(OH)₂. Seguidamente, estas amostras foram filtradas por vácuo e

secas num microondas por 7 minutos. Já nos testes de dessulfurização recorreram a temperaturas de 60 e 80° C e HR de 20 e 60%. A amostra mais reativa foi a preparada com os maiores valores de todas as etapas e, pelo contrário a amostra menos reativa foi aquela cuja preparação se deu com os menores valores de rácio cinza volante/ Ca(OH)_2 , temperatura e tempo de hidratação. Apenas 5% de remoção de SO_2 ocorreu quando os autores testaram o sorvente composto apenas por cinzas volantes, tendo os maiores valores de temperatura e HR. Pelo contrário Ca(OH)_2 mostrou uma capacidade de captura de SO_2 superior a 90%, com os mesmos níveis de temperatura e HR, não se alterando quando a temperatura aumentou de 60 para 80° C e a HR permaneceu constante. Para as restantes amostras a temperatura e a HR foram aspetos importantes na captura de SO_2 , isto é, a remoção de SO_2 aumentou com o aumento destes dois aspetos, sendo que a HR é o mais importante.

Mais uma preparação de sorventes foi realizada por Tsuchiai *et al.* (1996), partindo de Ca(OH)_2 , sulfato de cálcio semi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de alumínio (Al(OH)_3) e por vezes Al_2O_3 , ácido silícico hidratado e água, levando-o a um tratamento hidrotérmico durante 12h a uma temperatura de 95° C. De seguida, a amostra foi filtrada e seca a 200° C por 2h. Estes autores prepararam sorventes com as seguintes percentagens de materiais iniciais:

Tabela 2.1 - Composição inicial (wt.%) dos materiais usados na preparação dos sorventes (Adaptado de (Tsuchiai *et al.* 1996)).

Amostra	Ca(OH)_2	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Al(OH)_3	Al_2O_3	$\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
1	30	10	60		
2	30	10	50		10
3	30	10	30		30
4	30	10	10		50
5	30	10			60
6	30	10		30	30

A estrutura cristalina dos absorventes variou com a quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 . Os componentes detetados por difração de raios-X (DRX) estão sumarizados na tabela que se segue.

Tabela 2.2 - Componentes detetados por DRX. (Adaptado de (Tsuchiai *et al.* 1996)).

Amostra	ettringite	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Al(OH) ₃	Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	Legenda:
1	●	x	●	○	● : existe fortemente
2	○	x	●	x	○ : existência fraca
3	x	●	○	x	x : inexistente
4	x	●	○	x	
5	x	●	x	x	
6	x	●	x	x	

A formação de ettringite na amostra 1, que não contém SiO₂, é óbvia. Na amostra 2 que apresenta 10% de SiO₂, a formação de ettringite também foi observada mas mais fraca. Só na amostra 1 é que o aluminato de cálcio (Ca₃Al₂(OH)₁₂) está presente.

Já havia sido referido que a ettringite era uma material chave no sorvente preparado com cinzas volantes, Ca(OH)₂ e CaSO₄ (Tsuchiai *et al.* 1995); contudo, a sua formação só foi observada em amostras contendo valores de sílica inferiores a 30%. E apesar da não observação deste elemento, a absorção máxima de SO₂ foi atingida para o sorvente com 60% de SiO₂. Assim, conclui-se que a formação de ettringite não é necessariamente importante para a formação de um sorvente altamente ativo (Tsuchiai *et al.* 1996).

A área de superfície e o volume dos poros aumentam com a quantidade de SiO₂, atingindo o seu máximo quando a amostra apresenta 30% de SiO₂. Acima desta percentagem, estas duas características diminuem gradualmente com a quantidade de SiO₂. Valores grandes destas duas características derivam da elevada solubilidade e reatividade do ácido silícico hidratado usado na preparação dos sorventes comparados com os valores obtidos na SiO₂ vítria contida nas cinzas volantes de carvão (Tsuchiai *et al.* 1996).

No que diz respeito à remoção de SO₂, esta aumentou lentamente com o aumento do teor em SiO₂ das amostras (até 40% de SiO₂), assim como com o tempo de reação (5, 10 e 15h), mantendo-se constante acima dos 40% de SiO₂. Este resultado mostra que a SiO₂ deve ter um papel importante na atividade de absorção do SO₂ (Tsuchiai *et al.* 1996).

A influência do CaSO₄ nas propriedades físico-químicas e no comportamento de dessulfurização de misturas de cinzas volantes e Ca(OH)₂ com diferentes rácios iniciais e tempos de hidratação foram investigados por (Fernández & Renedo 2003). Então, vários sólidos de cinzas volantes/Ca(OH)₂/CaSO₄·2H₂O foram preparados: 5/3/0, 5/3/0,5,

5/3/1,5, 5/3/3, 12/11/0 e 12/11/1,2 num reactor descontínuo, de 2L, com agitação a uma temperatura de 90° C. No tanque, com três bocas e com refrigerador de refluxo para manter a proporção de líquido/sólido constante adicionou-se 1,5L de água e a quantidade de cinzas volantes e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi mantida constante nos 150g. Foram retiradas amostras desta mistura a diferentes tempos de reacção (ao longo de uma gama de 3-37h), desde que o peso dos sólidos totais extraídos fosse <10% do peso inicial dos sólidos. De seguida, as amostras foram filtradas numa malha de 0,45 μm e secas a 105° C por 1 hora. No teste de sulfatação, a reacção entre o sorvente sólido e o SO_2 foi realizado num reator de leito fixo com envolvimento de vidro, sob condições isotérmicas a 57° C e 77% de HR com um gás contendo 5000ppm de SO_2 , 12% de CO_2 e 2% de O_2 em N_2 . Cerca de 0,5g de sorvente foi pesado e disperso manualmente numa cama contendo 30g de areia de sílica inerte e todo o leito suportado por uma placa de vidro calcinado de 3,6cm de diâmetro. Desta actividade, os autores concluíram que o CaSO_4 diminui a razão da reacção de hidratação entre as cinzas e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$; porém, a sua influência não é tão pronunciada após 15h de hidratação. O CaSO_4 também contribui para que os sorventes apresentem áreas de superfície elevadas em longos períodos de hidratação principalmente devido aos diferentes silicatos que se formam com áreas de superfície elevadas e grandes porosidades. As partículas mais pequenas dos sorventes também podem contribuir para valores de grandes áreas de superfície. Outro aspecto que os autores relataram foi o tempo necessário para que o efeito positivo do CaSO_4 se manifestar e, neste caso torna-se inferior à medida que a razão das cinzas/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e o teor de CaSO_4 aumentam. Na reacção de dessulfurização os sólidos preparados com rácios de cinzas volantes/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / CaSO_4 elevados - 5/3/1,5 - e tempos de hidratação grandes - 37h - é o que apresenta a melhor utilização de Ca.

Um estudo realizado por Lee *et al.* (2005) apresenta os resultados de uma investigação experimental sobre as influências de diversos factores na atividade de dessulfurização de sorventes sintetizados a partir de cinzas de carvão, CaO e CaSO_4 : área de superfície específica, temperatura de reacção e concentração de SO_2 no gás de alimentação. Durante a preparação dos sorventes juntou-se 5g de CaO, a 100mL de água a 65° C e depois quantidade variáveis de cinzas volantes de carvão (5, 10 ou 15g) e de CaSO_4 (0, 6 ou 12g) também foram adicionadas aumentando e mantendo a temperatura nos 95 °C. O tempo de hidratação também se foi alternando desde as 4h, passando pelas 18 e acabando nas 32h. A pasta resultante levou-se a ser filtrada e seca a 200° C durante 2h. Nos testes de dessulfurização os autores fizeram variar a temperatura de reacção (60-300° C) e a concentração de SO_2 (500-2500ppm) no gás de alimentação. Como

conclusões, os autores retiraram que a dessulfurização obtida por estes sorventes aumentou exponencialmente com o aumento da área específica e da temperatura de reação mas com a diminuição da concentração de SO₂. Mais pormenorizadamente, a actividade de dessulfurização aumentou com a temperatura dos 60° C até aos 200° C, mas aumentos de temperaturas para lá dos 200° C não parecia aumentar a actividade de dessulfurização. Uma possível explicação para esta ocorrência é que a água hidratada contida no interior do sorvente foi libertada por exposição à corrente do gás quente, criando novos poros que aumentam a área superficial do sorvente. A atividade de dessulfurização diminui linearmente com o aumento da concentração de SO₂ o que é uma consequência directa da utilização de uma quantidade fixa de sorvente para o aumento da concentração de SO₂ no gás de alimentação.

Garea *et al.* (1997) estudaram a capacidade de dessulfurização e as propriedades estruturais de sólidos obtidos da hidratação pressurizada de cinzas volantes de carvão e Ca(OH)₂. Esta hidratação foi planeada de acordo com planeamento factorial fraccionário 2⁵, estudando a influência da temperatura (110-170° C), do tempo (1-4h), da pressão (0,834-1,26 MPa), das razões mássicas de cinzas volantes/Ca(OH)₂ (1/3 e 3/1) e água/sólido (10/1 e 20/1) na área de superfície específica e no volume dos poros dos sorventes finais, assim como na concentração de cálcio dissolvido na pasta hidratada. Continuando na hidratação, os autores realizaram-na sob pressão batch, misturando as cinzas, o Ca(OH)₂ e a água num reator de aço inoxidável (Parr 4562) com 325cm³ em constante agitação e provido de um controlador Parr 4841. Depois desta reacção, o reator e o seu conteúdo foram arrefecidos até 35° C e a mistura foi filtrada num filtro de 0.45µm sendo depois seca a 105° C até atingir um peso constante, moído e peneirado numa malha de 60µm. Daqui, seguiram-se os testes pretendidos pelos investigadores. A determinação da área superficial específica BET levou à conclusão de que uma geração considerável de superfície acontece devido à produção de poros muito finos, na hidratação pressurizada das cinzas volantes (S = 2,9 m²/g) e do Ca(OH)₂ (S = 16,2 m²/g). Os valores obtidos variaram de 2,5 a 64,3 m²/g, sendo que este incremento está directamente relacionado com as influências da razão mássica das cinzas volantes/Ca(OH)₂ e com o tempo de hidratação. A amostra obtida depois da hidratação e depois de filtrada apresentou um conteúdo de Ca dissolvido que variou inversamente com o tempo de hidratação e com o rácio cinzas volantes/Ca(OH)₂; facto que é explicado pela formação de espécies de sílico-aluminato de cálcio. A reactividade dos sorventes foi testada com SO₂ puro num reator de leito fixo a 57° C e com uma HR de 90%. Passada 1 hora de reação, os valores de conversão obtidos mostraram uma conversão média de

$0,49 \pm 0,08$ mol SO_2 /mol Ca e uma captura de SO_2 /g sorvente dependente da razão mássica cinzas volantes/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Períodos longos de dessulfurização (4 e 8h) conduziu a uma utilização de Ca de $0,56 \pm 0,07$ mol SO_2 /mol Ca, muito semelhante à conversão máxima obtida previamente com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0,62 mol SO_2 /mol Ca). Estes resultados levam a crer que a quantidade de Ca presente no sorvente é o parâmetro relevante na utilização do sólido. A relação entre a área de superfície específica e a utilização do sorvente ao ser avaliada mostrou que a criação de uma área de superfície adicional e a formação de novas espécies de Ca não conduziu a uma capacidade de sulfatação adicional.

Outros foram os autores que realizaram o procedimento igual ao anterior com os mesmos objectivos. Assim, a caracterização microestrutural dos sorventes permitiu-lhes estabelecer uma correlação empírica entre as variáveis experimentais (temperatura, pressão, tempo e razões entre cinzas volantes/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e água/sólido) e a área de superfície específica. A influência do tempo de reacção (0-48h) com a área específica de superfície mostrou uma relação linear entre estes dois parâmetros quando o experimento se realizou à pressão atmosférica e a 90°C e um comportamento não linear quando se realizou sob pressão (170°C e 1,26 MPa). No que respeita aos compostos formados durante a hidratação foram detectados em todas as amostras calcite (CaCO_3), hidróxido de silicato de cálcio e alumínio ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$) e mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Estes compostos têm sido mencionados na literatura como tendo sido obtidos a partir da reacção entre as cinzas volantes de carvão e cal hidratada. A formação de $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ parece relacionar-se bem com o aumento da área específica de superfície, uma vez que a maior quantidade deste composto está presente no sólido com a maior área de superfície específica (Fernández *et al.* 1997).

Numa tentativa de determinar a reactividade dos sorventes compostos por cinzas volantes/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para com o SO_2 presente nos gases de combustão, Karatepe *et al.* (1998), realizaram dois tipos de experiências com três tipos de cinzas diferentes e $\text{Ca}(\text{OH})_2$: uma com hidratação atmosférica e outra com hidratação sob pressão. Na primeira, os experimentos realizaram-se em frascos de polietileno que foram emersos num banho de água com termostato. As variáveis de hidratação foram a temperatura (333 e 363K) e o tempo (4 e 8h). Na segunda as actividades realizaram-se num autoclave de 1000mL Parr em agitação, cujas variáveis de hidratação foram o tempo (1 e 2h) e a temperatura e pressão (383K e 0,143 MPa; 448K e 0,892MPa). Os rácios de cinzas volantes/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foram mantidos constantes: 5/1 na hidratação atmosférica e 1/1 na hidratação sob pressão sendo que durante este passo a agitação foi contínua. Após

hidratação a amostra foi filtrada a vácuo e o filtrado foi seco durante a noite numa estufa a 378K. O objectivo deste estudo foi a investigação da relação existente entre a área superficial do sorvente e o Ca(OH)₂ que reagiu (quantidade de Ca(OH)₂ que participou na reacção pozolânica) no decorrer da hidratação. Sabe-se o Ca(OH)₂ que reagiu fazendo a diferença da quantidade de Ca(OH)₂ adicionada à mistura na fase da hidratação e a quantidade deste presente no sorvente hidratado (que foi determinado por curvas termogravimétricas não isotérmicas). A perda de massa ocorrida entre 623-823K que corresponde à decomposição térmica do Ca(OH)₂ em CaO e H₂O foi usada para calcular a quantidade de Ca(OH)₂ dos sorventes hidratados. Através de uma análise de raios-X por difração os autores conseguiram obter as espécies reactivas que se formaram durante a fase da hidratação, que se podem observar na Tabela 2.3:

Tabela 2.3 - Resultados obtidos por análise de raios-X por difração dos sorventes de cinzas volantes/Ca(OH)₂ preparados a diferentes condições de hidratação (Adaptado de (Karatepe *et al.* 1998)).

		Cinza volante 1					Cinza volante 2				Cinza volante 3			
Temperatura [K]		363	333	363	383	448	363	363	383	448	363	363	398	448
R ^a		5/1		5/1	1/1	1/1	5/1		1/1	1/1	5/1		1/1	1/1
tempo [h]		8	4	8	1	2	8	8	1	2	8	8	1	2
componentes	Ca(OH) ₂		+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+
	Ca ₃ SiO _{3,5} ·xH ₂ O	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+
	Ca ₂ Al ₄ Si ₁₄ O ₃₆ ·14H ₂ O	+	+	+	+			+	+		+	+	+	
	Ca ₂ SiO ₄ ·0,35H ₂ O				+	+			+	+			+	+
	CaAl ₂ Si ₂ O ₆ ·4H ₂ O		+	+	+	+		+	+					
	Ca ₂ SiO ₄ ·0,30H ₂ O			+	+	+			+	+		+	+	+
	Ca ₂ SiO ₄ ·H ₂ O				+	+			+	+			+	+
	CaSO ₄	+	+	+	+	+	+				+	+	+	+
	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	+	+	+	+	+								
	SiO ₂	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	C	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	CaSiO ₃			+	+	+	+	+	+		+	+	+	
	CaAl ₂ Si ₂ O ₈						+	+	+	+				

Tabela 2.3 - Resultados obtidos por análise de raios-X por difração dos sorventes de cinzas volantes/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ preparados a diferentes condições de hidratação (Adaptado de (Karatepe *et al.* 1998)) (cont.).

		Cinza volante 1					Cinza volante 2				Cinza volante 3			
		363	333	363	383	448	363	363	383	448	363	363	398	448
	Temperatura [K]													
	R ^a													
	tempo [h]	8	4	8	1	2	8	8	1	2	8	8	1	2
	Fe_2O_3	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
	CaO										+	+	+	+
	SiO_2								+	+				
	CaCO_3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$		+	+	+	+					+	+	+	+
	$\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_2$				+	+			+	+	+	+	+	+

^a Razão mássica entre os componentes da amostra

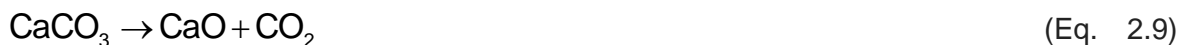
Pela análise da tabela é possível afirmar que todos os sorventes contêm as espécies hidratadas reactivas. Também se verifica que as espécies com menor água molecular $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 0,35\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 0,30\text{H}_2\text{O}$ estão especialmente presentes nos sorventes preparados por hidratação sob pressão. Nos sorventes com alto teor de SO_3 (cinzas 1 e 3) deu-se a formação de sulfato de alumino-cálcio ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$).

Karatepe *et al.* (1998) também concluíram que a relação existente entre o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que reagiu e a área de superfície do sorvente muda consoante o tamanho da partícula, a forma em que o SiO_2 esta presente na cinza (quartzo ou óxido de silício) e o teor de CaO da cinza volante.

Lin *et al.* (2003) prepararam sorventes com razões de cinzas volantes/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ iguais a 0/100, 10/90, 30/70, 50/50, 70/30, 90/10 e 100/0 e rácios de água/amostra de 10/1 à temperatura de 65° C com tempos de hidratação, com agitação, de 16h, sendo que a amostra com rácio de 30/70 passou por tempos de hidratação dos 25 minutos a 16h. O passo seguinte passou por secar a amostra a 110° C e pela realização de testes de dessulfurização sob condições de 60° C e 70% de HR fazendo passar um gás de 1000ppm de SO_2 em N_2 durante 1h. Eles concluíram que a utilização de Ca (mol SO_2 /mol Ca) para todas as amostras foi maior do que para o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sozinho. A utilização de Ca durante a hora de reacção, para o sorvente reagir com o SO_2 , aumentou em geral,

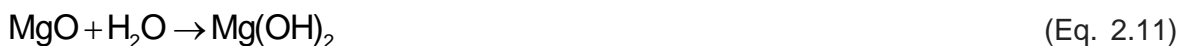
quando o conteúdo de cinzas também aumentou. Isto foi mais pronunciado quando a quantidade de cinzas era superior a 70 wt %; no entanto, a captura de SO₂ chegou ao máximo (0,375 g SO₂/g sorvente) a 30 wt % e depois diminuiu. A utilização de Ca para o sorvente com um rácio de 90/10 e 100/0 foram superiores à unidade (as restantes amostras não atingiram 1 mol SO₂/mol Ca) devido à presença de compostos de Na, K e Mg, que também são reactivos com o SO₂, nas partículas das cinzas volantes. Por último, relatam que sorventes com Ca(OH)₂ inferiores a 100 wt % e superiores a 33 wt % apresentam uma capacidade de adsorção de SO₂ maior do que se apenas tivesse Ca(OH)₂.

Outra forma de remoção de SO₂ dos gases de combustão é baseada na decomposição térmica de calcário não poroso (calcinação) (Eq. 2.9) seguido pela reacção de sulfatação (Eq. 2.10) (Kang, Jeong, & Kim 2000; W. Z. Khan & Gibbs 1997):



O calcário não poroso decompõe-se em cal porosa (CaO) com o mesmo volume com uma porosidade de 54% num combustor. Quando o CaO é exposto a SO₂ e O₂ a altas temperaturas forma-se o CaSO₄ no interior e no exterior da cal calcinada. A temperatura óptima de retenção do SO₂ numa câmara de combustão em leito fluidizado é de cerca de 800-900° C (Kang, Jeong, & Kim 2000). Apesar da eficácia comprovada de sorventes à base de Ca, a desvantagem destes materiais reside na dificuldade de se regenerarem (Mathieu *et al.* 2013).

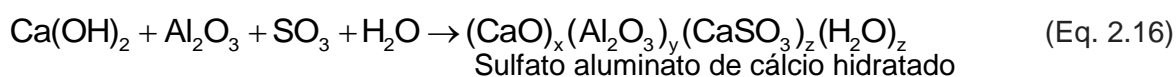
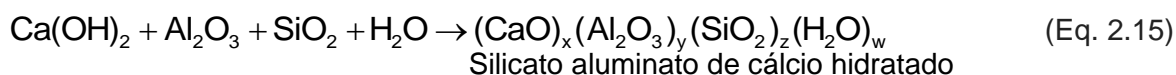
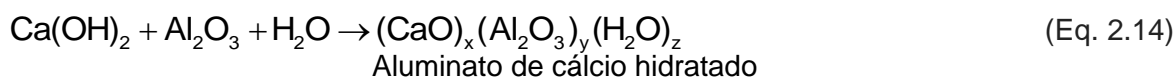
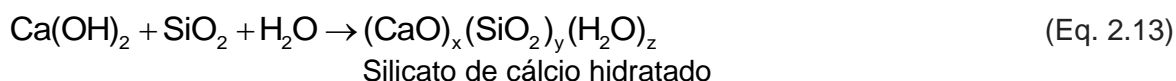
O óxido de magnésio (MgO) também é usado como sorvente em sistemas de dessulfurização secos. O MgO é hidratado formando uma pasta e assim, reage com o SO₂ formando sulfito de magnésio (MgSO₃) (ver Eq. 2.11 e Eq. 2.12):



O MgSO₃ obtido pode ser seco e decomposto a temperaturas mais altas produzindo MgO para uma potencial reciclagem (Mathieu *et al.* 2013).

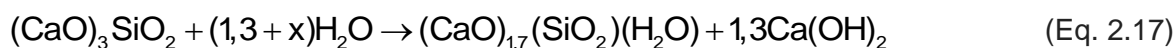
Espécies pozolânicas

Uma espécie pozolânica é definida como sendo “um material silicioso ou aluminosilicioso que por si só, possui pouco ou nenhum valor cimentoso, mas que, de uma forma finamente dividida e na presença de humidade irá reagir quimicamente com hidróxidos alcalinos e alcalino-terrosos a temperaturas normais para formar ou ajudar na formação de compostos que possuem propriedades cimentícias”. Por exemplo, a terra de diatomáceas e algumas cinzas vulcânicas são exemplos de espécies pozolânicas naturais, enquanto, as cinzas volantes contendo 28-52% de SiO_2 e 15-34% de Al_2O_3 são exemplos de espécies deste tipo produzidas pelo Homem (Sanders *et al.* 1995). É a reacção destas cinzas contendo SiO_2 e Al_2O_3 que com Ca(OH)_2 e água formam sólidos altamente hidratados que são a razão para a melhoria na reactividade dos sólidos com o SO_2 (Fernández *et al.* 1997). De acordo com Sanders *et al.* (1995) e Fernández *et al.* (1997) as principais reacções pozolânicas são



Onde x, y, z e w podem assumir uma vasta gama de valores e todos os produtos obtidos apresentam um défice de poder cristalino e áreas de superfície muito elevadas, o que pode originar o aumento da capacidade de remoção do SO_2 .

Os produtos das reacções pozolânicas são semelhantes àqueles que se formam no processo de endurecimento do cimento Portland, o tipo de cimento que é mais utilizado em todo o mundo, e o mecanismo que mais se observa é a hidratação do silicato tricálcico:



Assim, os silicatos de cálcio hidratados e/ou os aluminatos de cálcio são os responsáveis pelo desenvolvimentos da força em ambas as reações: no endurecimento do cimento e nas reações pozolânicas, sendo que alguns destes silicatos e aluminatos também apresentam algum poder de absorção de SO₂ (Sanders *et al.* 1995).

Martinez *et al.* (1991) e Davini (1996) afirmam que a reação pozolânica entre as cinzas volantes, Ca(OH)₂ e água é o que supostamente conduz à captura do SO₂. Assim, na gama de temperaturas dos 20 aos 100° C, silicatos de cálcio hidratados (CaO·SiO₂·H₂O), silicatos dicálcicos hidratados (2CaO·SiO₂·H₂O) e aluminatos tetracálcicos hidratados (4CaO·Al₂O₃·H₂O) (formados a baixas temperaturas e curtos tempos de hidratação) podem ser formados. Referiram ainda que o primeiro e o terceiro compostos foram encontrados no sorvente após processo de dessulfurização. A presença de sulfatos nas cinzas volantes pode levar à formação de gellenite (2CaO·Al₂O₃·SiO₂·8H₂O), ettringite (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O) e aluminato tetracálcico monosulfatado (3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O), que é favoravelmente formado a altas temperaturas e em tempos de hidratação elevados; e são estes produtos altamente hidratados que provavelmente são os responsáveis pela remoção de SO₂.

Afigura-se que o mecanismo de ativação das cinzas volantes começa com a digestão da fase vítrea da sílica e/ou alumina por água alcalina. Esta primeira etapa é considerada a fase limitante e depois o aluminato silicato de cálcio é formado e precipitado à superfície das cinzas volantes. A área de superfície dos sólidos obtidos aumenta com o aumento da temperatura e do tempo de hidratação, da razão cinzas volantes/Ca(OH)₂ da amostra (sendo que este é o menos importante) e da sua alcalinidade. A reatividade das cinzas volantes hidratadas depende fundamentalmente de dois fatores: da área de superfície e da alcalinidade, quanto maiores forem estas características, maior será a quantidade de SO₂ removido (Martinez *et al.* 1991; Davini 1996; Karatepe *et al.* 1998).

Hidratação das cinzas volantes

As reações pozolânicas que se obtêm entre as cinzas volantes e a cal hidratada em água a elevadas temperaturas têm sido estudadas por alguns autores que concluem que o produto seco resultante desta mistura é mais reativo com o SO₂ do que o Ca(OH)₂ sozinho (Martinez *et al.* 1991; Sanders *et al.* 1995). Mais ainda, a área de superfície e a reatividade da mistura cinzas volantes/cal contra o SO₂ cresce com o aumento da

temperatura e com o tempo de hidratação e o facto da hidratação acontecer a elevadas pressões também origina sorventes mais fortemente reativos (Sanders *et al.* 1995).

De notar que altas remoções de SO_2 são levadas a cabo por sorventes hidratados na presença de humidade, uma vez que a quantidade de SO_2 capturado a uma dada temperatura aumenta à medida que a temperatura de saturação é alcançada (Martinez *et al.* 1991). Seguem-se alguns exemplos do que tem vindo a ser realizado, no que diz respeito à preparação dos sorventes contendo cinzas volantes, e às condições de dessulfurização dos ensaios:

Tabela 2.4 - Revisão bibliográfica relativa à preparação de sorventes contendo cinzas volantes e respectivos ensaios de dessulfurização.

			Condições de hidratação		Condições de dessulfurização			Composição do gás de alimentação						
Amostra	R ^a	r ^b	T [°C]	Tempo [h]	T [°C]	HR [%]	Q _{gás} [L/min]	SO ₂ [ppm]	O ₂ [%]	CO ₂ [%]	NO [ppm]	H ₂ O [%]	corrente de	Referência
Cinzas volantes (Classe F)/Ca(OH) ₂	3/1		90	1-50	-	-								Adaptado de (Renedo& Ferna 2002)
	3/1	-	170	1-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Cinzas volantes (Classe F)/Ca(OH) ₂	1,66/1	-	90	3-30	57	50	-	-	-	-	-	-	-	
Cinzas volantes/ Ca(OH) ₂	0,5/5		150	2	64	60	-	-	-	-	-	-	-	
		-	230	0,5-8										
	2,3/1		180	0,5-8										
Cinzas volantes (Classe F)/Ca(OH) ₂	0,5/20	-	65	4	66	54	-	-	-	-	-	-	-	
Cinzas volantes (Classe F)/Ca(OH) ₂	16/1	-	25-92	2-24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Tabela 2.4 - Revisão bibliográfica relativa à preparação de sorventes contendo cinzas volantes e respectivos ensaios de dessulfurização (cont.).

			Condições de hidratação		Condições de dessulfurização			Composição do gás de alimentação						
Amostra	R ^a	r ^b	T [°C]	Tempo [h]	T [°C]	HR [%]	Q _{gás} [L/min]	SO ₂ [ppm]	O ₂ [%]	CO ₂ [%]	NO [ppm]	H ₂ O [%]	corrente de	Referência
Cinzas volantes (Classe F)/Ca(OH) ₂	2,5/14	-	77	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Cinzas volantes (Classe F)/Ca(OH) ₂	1/25	-	60	4	80	50	-	-	-	-	-	-	-	
	12/1		40-90	4; 6										
Cinzas volantes/CaO /CaSO ₄	Não especifica	Não especifica	95	5 min.	130	-	1	2250	6	13	700	10	N ₂	(Ishizuka <i>et al.</i> 2001)
Cinzas volantes/ Ca(OH) ₂	1/3; 5/3; 9/3; 15/3	10/1	90	3-37	57	52	1	5000	2	12	-	-	N ₂	(Renedo & Ferna, 2002)
Cinzas volantes/ Ca(OH) ₂	04/1	adiciona 500mL	ambiente	-	320- 380	-	-	1550	8	12	480	-	N ₂	(Matsushima <i>et al.</i> 2004)
Cinzas volantes/ Ca(OH) ₂	6/1; 12/1; 18/1	15/1	55; 70; 85	2; 4,5; 7	60	60	1,62	500	-	-	-	-	N ₂	(Martinez <i>et al.</i> 1991)
					80	60								
					80	20								

Tabela 2.4 - Revisão bibliográfica relativa à preparação de sorventes contendo cinzas volantes e respectivos ensaios de dessulfurização (cont.).

Amostra	R ^a	r ^b	Condições de hidratação		Condições de dessulfurização			Composição do gás de alimentação						Referência
			T [°C]	Tempo [h]	T [°C]	HR [%]	Q _{gás} [L/min]	SO ₂ [ppm]	O ₂ [%]	CO ₂ [%]	NO [ppm]	H ₂ O [%]	corrente de	
Cinzas volantes/ Ca(OH) ₂	1/1 - 25/1	20/1	60	4	80	50	-	1000	5	10	-	-	N ₂	(Davini, 1996)
Cinzas volantes (Classe F)/Ca(OH) ₂	03/1	10/1;	170	1; 4	57	90	-	100% de SO ₂						(Garea <i>et al.</i> 1997)
		20/1	110	4										
	01/3	10/1;	170	1; 4										
		20/1	110	1; 4										
Cinzas volantes/ Ca(OH) ₂	05/3	15/1	140	2,5	60	70	4	1000	-	-	-	-	-	(Lin <i>et al.</i> 2003)
	100/0			0; 16										
	90/10			16										
	70/30			16										
	50/50	10/1	65	16										
	30/70			0,42 - 16										
	10/90			16										
	0/100			0; 16										

^a Razão mássica entre os componentes da amostra^b Razão mássica entre a água adicionada à amostra aquando a sua preparação e a amostra

2.4 CINZAS

Desde 1920 que se começou a queimar carvão em larga escala com o intuito de gerar energia e, por isso, milhões de toneladas de cinza e subprodutos relacionados têm sido gerados (Ahmaruzzaman 2010). Estimou-se que a produção mundial anual de cinzas de carvão é de 780 milhões de toneladas por ano (Vassilev *et al.* 2013(a)). Com isto, a quantidade de cinzas produzidas pelas indústrias e centrais termoelétricas tem vindo a aumentar em todo o mundo, conduzindo a um problema ambiental sério que é a sua eliminação. A utilização diária das cinzas, a nível mundial, varia de um mínimo de 3% até um máximo de 57%; mesmo assim, a média mundial é de apenas 16% da cinza total. Infelizmente, uma quantidade significativa de cinzas ainda são depositadas em aterros apenas a um custo significativo para as empresas que o fazem e consequentemente para os consumidores o que será muito caro ou até mesmo proibido no futuro (Ahmaruzzaman 2010). No que toca à incineração de resíduos urbanos (IRU), este processo de eliminação está a tornar-se uma alternativa mais atrativa quando comparada com o tradicional aterro sanitário (Vassilev *et al.* 1999; Vassilev & Braekman-danheux 1999). O processo de incineração cria cinzas de fundo e cinzas volantes, sendo que são constituídas maioritariamente por vidro (72%), e menos sais minerais (18%), água estrutural e adsorvida (9%) (Vassilev *et al.* 1999). As cinzas volantes originadas correspondem a cerca de 3-5 wt % da quantidade do resíduo original, precisando por isso de serem reutilizadas e não depositadas em aterro. Nos últimos anos vários métodos de tratamento de cinzas volantes oriundas da IRU tais como fusão, solidificação/estabilização, extração de ácidos, vitrificação e sinterização foram utilizadas para solidificar/estabilizar as cinzas volantes provenientes da IRU (Shi & Kan 2009).

Relativamente à biomassa, Vassilev *et al.* (2013) afirma que no total, cerca de 95-97% da bioenergia mundial é produzida pela combustão directa da biomassa. Por conseguinte, cerca de 476 milhões de toneladas de cinza de biomassa podem ser geradas anualmente em todo o mundo, se se assumir que a biomassa queimada corresponde a 7 biliões de toneladas, com produção média de 6,8% de cinzas em base seca. Assim, neste caso a produção de cinzas resultantes da combustão da biomassa também se tornam um problema que é necessário gerir.

Resultantes da combustão da biomassa, podem-se formar dois tipos de cinzas: as de fundo e as volantes, sendo que são estas últimas o mote deste estudo. As cinzas

volantes são geralmente de cor cinza, abrasivas, apresentam um pH alcalino e são refratárias na natureza (Ahmaruzzaman 2010).

Por tudo isto, surgiram vários estudos com o objetivo de utilizar as cinzas para compor ou formar novos produtos, de uma forma economicamente viável, em vez de as depositar em aterro (Ahmaruzzaman 2010).

2.4.1 CINZAS DE FUNDO

As cinzas de fundo, cinzas pesadas ou cinzas de leito correspondem à fração de partículas grosseiras que são recolhidas no fundo da câmara de combustão. Estas são constituídas por material inorgânico da biomassa e por partículas que constituem o leito, isto é, as partículas de areia. Por este motivo, as cinzas de fundo são constituídas na sua maioria por compostos de sílica (90 wt%). A formação deste tipo de cinzas pode dar-se de acordo com dois tipos de mecanismos: (1) por deposição das partículas de cinza sobre a superfície das partículas de areia, (2) condensação e reação química em fase gasosa (Jarusiripot 2014; Lind *et al.* 2000).

2.4.2 CINZAS VOLANTES

As cinzas volantes são as partículas mais finas, que são recolhidas ao longo dos diversos sistemas de despoeiramento. As partículas das cinzas volantes, durante a combustão no leito fluidizado são formadas através de três mecanismos: (1) fragmentação do material do leito, (2) formação de partículas de cinza residual dentro dos carbonizados, ou na sua superfície e (3) volatilização ou formação de novas partículas através do processo de nucleação. As condições de operação como a temperatura, a estequiometria, os aditivos, influenciam as características das cinzas produzidas, uma vez que influenciam a transformação e associação dos elementos químicos presentes na biomassa durante a combustão do combustível e assim se divide em cinzas volantes e em cinzas de fundo (Lind *et al.* 2000).

2.4.3 PROPRIEDADES DAS CINZAS VOLANTES DE CARVÃO

As propriedades das cinzas volantes resultantes da combustão do carvão são influenciadas em grande parte pelas propriedades do combustível que é queimado, pelas condições de queima e pelas técnicas utilizadas no seu armazenamento e manutenção.

Existem quatro tipos de carvão que variam no valor de aquecimento, composição química, teor de cinzas e origem geológica. São eles a antracite, o betuminoso, o sub-betuminosos e a lignite.

Os principais componentes das cinzas volantes do carvão betuminoso são a sílica, a alumina, o óxido de ferro e de cálcio, com quantidades variáveis de carbono, medido pela perda ao rubro (em inglês, *loss on ignition*, LOI). As cinzas volantes da lignite e o carvão sub-betuminoso são caracterizadas por terem concentrações mais elevadas de óxidos de cálcio e de magnésio e percentagens reduzidas de sílica e óxidos de ferro, assim como um teor de carbono mais baixo, em comparação com cinzas de carvão betuminoso. A antracite é pouco utilizada, por isso as suas cinzas volantes são escassas. A Tabela 2.5 compara os intervalos dos componentes químicos que constituem as cinzas volantes dos três tipos de carvão mais utilizados (Ahmaruzzaman 2010).

Tabela 2.5 - Composição química das cinzas volantes produzidas por diferentes tipos de carvão. (Adaptado de Ahmaruzzaman (2010)).

Componente [wt.%]	Betuminoso	Sub-betuminoso	Lignite
SiO ₂	20-60	40-60	15-45
Al ₂ O ₃	5-35	20-30	10-25
Fe ₂ O ₃	10-40	4-10	4-15
CaO	1-12	5-30	15-40
MgO	0-5	1-6	3-10
SO ₃	0-4	0-2	0-10
Na ₂ O	0-4	0-2	0-6
K ₂ O	0-3	0-4	0-4
LOI	0-15	0-3	0-5

Os mesmos autores referem que as cinzas contendo mais do que 70 wt.% SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ e sendo pobres em cal são definidas como Classe F. Contrariamente, aquelas com SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ entre 50 e 70 wt.% e ricas em cal são classificadas como Classe C. A principal diferença entre as cinzas volantes de Classe C e Classe F é na quantidade de Ca e SiO₂, alumina e ferro: na de Classe F, o Ca total varia tipicamente entre 1 a 12%, na sua maioria na forma de Ca(OH)₂, CaSO₄ e componentes vítreos, em combinação com sílica e alumina e na de Classe C podem conter CaO tão elevados como 30-40%. Outra diferença entre as duas é na quantidade de metais alcalinos (Na e K), e sulfatos (SO₄) que estão em quantidades superiores nas cinzas de Classe C.

No que diz respeito à composição mineralógica das cinzas volantes, que depende de fatores geológicos como a formação e deposição do carvão, as suas condições de combustão pode ser estabelecida através de uma análise de difração por raios-X (DRX). Os minerais dominantes são o quartzo, a caulinita, a ilita e a siderite. Os menos predominantes incluem a calcite, a pirite e a hematite. O quartzo e a mulita são os principais constituintes cristalinos das cinzas pobres em Ca, enquanto as cinzas ricas em Ca têm quartzo, C₃A, CS e C₄AS (Ahmaruzzaman 2010).

2.4.4 PROPRIEDADES DAS CINZAS DE INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS URBANOS

As propriedades das cinzas resultantes da IRU dependem da mistura de resíduos que foi posta em combustão e que é influenciada pelas variações geográficas, sazonais, económicas e sociais de uma cidade, área ou país. Mais de 29 minerais e fases foram identificados em diferentes estudos a cinzas de IRU. Os minerais que mais se destacam são a hematite, a calcite, a espinela, o quartzo, o gesso e rutilo/anatase, halite, hidrocloreto de Ca, portlandita, mulita, silvinita, anidrita, cloreto de zinco e wustita (Vassilev *et al.* 1999). A presença de certas fases acessórias tais como Zn, Pb, Cu, cloreto de Cd, sulfatos de Pb e de Zn, e Óxidos de Sn nas cinzas volantes destes resíduos incinerados também foram mencionadas pelos mesmos autores. De acordo com Shi & Kan (2009), as cinzas volantes resultantes da IRU são maioritariamente compostas pelo sistema CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ como se pode ver na Tabela 2.6, sendo análogo às misturas minerais pozolânicas mais comuns usadas como materiais de base na produção de cimento. Por análise DRX, os mesmos autores verificaram que os minerais maioritariamente presentes nestas cinzas volantes são o SiO₂, NaCl, KCl e CaSO₄. As espécies Ca(OH)₂ e CaClOH também foram identificadas nas cinzas volantes de IRU (Wu *et al.*, 2011) assim como CaCO₃ e CaO (Rémond *et al.* 2002).

Tabela 2.6 – Composição (wt.%) química principal das cinzas volantes resultantes da IRU. (Adaptado de Shi & Kan (2009)).

Componente	Cinzas volantes de IRU [wt.%]
SiO ₂	24,50
Fe ₂ O ₃	4,01
Al ₂ O ₃	7,41
Na ₂ O	4,0
K ₂ O	4,6
MgO	2,72
CaO	23,37
SO ₃	12,03
Cl ⁻	10,0
LOI	22,04

Os principais elementos constituintes destas cinzas volantes estão expostos na Tabela 2.7:

Tabela 2.7 - Concentração dos elementos presentes nas cinzas volantes de IRU [mg/kg] (Adaptado de Shi & Kan (2009)).

Elemento	Concentração	Elemento	Concentração	Elemento	Concentração
Ag	3,83	Hg	3,578	Sb	35,76
Al	26140	K	26000	Sc	7,775
As	26,44	La	15,72	Se	81,94
B	117,1	Mg	8741	Si	236,2
Ba	858,9	Mn	704,2	Sn	358,5
Be	1,362	Mo	27,08	Ti	434,3
Ca	76030	Na	16170	V	33,3
Cd	36,71	Nb	0,8964	W	2,176
Ce	27,48	Nd	3,937	Y	10,08
Co	1,121	Ni	70,62	Zn	3269
Cr	157,0	P	6204	Zr	11,89
Cu	563,2	Pb	1515	S	54950
Fe	10970				

Pela análise da tabela anterior verifica-se que os elementos existentes nestas cinzas volantes, em maiores quantidades, são o Al, Ca, Fe, K, Na, e S com concentrações acima dos 10000 mg/kg, seguindo-se o Mg, P, Pb e Zn com concentrações entre 1000 e

10000 mg/kg. Os componentes com concentrações inferiores a 1000 mg/kg incluem o Cu, Cr, Mn, Ti, etc. O conteúdo total dos diferentes tipos de metais pesados soma 1% da quantidade das cinzas volantes resultantes da IRU; porém, entre eles encontram-se metais pesados prejudiciais como o Zn, Pb, Cr, Cd e Cu com concentrações elevadas.

2.4.5 PROPRIEDADES DAS CINZAS DE BIOMASSA

A utilização da biomassa como combustível gera grandes quantidades de cinzas como resíduo que provoca problemas ambientais, mesmo não contendo metais tóxicos como as cinzas resultantes da queima do carvão. As cinzas volantes resultantes da queima da biomassa são muito diversificadas, dependendo do tipo de biomassa (material herbáceo, madeira ou casca, palha de trigo ou cana de açúcar), do tipo de solo, do clima, da estação do ano, das origens geográficas, da colheita e armazenamento (Masiá, Buhre, Gupta, & Wall 2007; Thy, Jenkins, Grundvig, Shiraki, & Leshner 2006). Em geral, os combustíveis de biomassa formam cinzas com os seguintes elementos inorgânicos: Ca, Mg, K, Na, Si, S, Mn e P e alguns destes são nutrientes importantes para a biomassa (Masiá *et al.* 2007). No entanto, alguns combustíveis de biomassa, como por exemplo a casca de arroz, têm um alto teor de silício (Si), enquanto alguns têm alto teor de metais alcalinos (ex: madeira). Embora a composição elementar das cinzas seja determinada pelos constituintes inorgânicos da biomassa original, a cristalinidade e mineralogia dependem da técnica de combustão utilizada (Ahmaruzzaman 2010).

Por norma, as cinzas volantes provenientes da combustão da biomassa são mais ricas em metais alcalinos (Na e K) e alcalino-terrosos (Ca e Mg) e menos em alumina (Al₂O₃) comparativamente com as cinzas volantes do carvão (Jaworek, Czech, Sobczyk, & Krupa 2013; Llorente & Garcia 2006; Thy *et al.* 2006). Um estudo realizado por Vassilev *et al.* (2010) realça que as cinzas de biomassa são normalmente enriquecidas em matéria volátil, CaO, Cl, H, K₂O, MgO, Mn, Na₂O, O e P₂O₅ como se pode ver na Tabela 2.8. No entanto, são pobres em carbono fixo, Al₂O₃, C, Fe₂O₃, N, S, SiO₂, SO₃ e TiO₂ em comparação com a cinza de carvão.

Tabela 2.8 - Composição química de diferentes tipos de cinzas de queima de biomassa, em percentagem [%] e o manganês em concentração [ppm]. (Adaptado de Vassilev *et al.* (2010)).

Elementos químicos	Casca de Eucalipto	Resíduos Florestais	Casca de Pinheiro	Resíduos de Madeira
SiO ₂	10,04	20,65	9,2	53,15
CaO	57,74	47,55	56,83	11,66
K ₂ O	9,29	10,23	7,78	4,85
P ₂ O ₅	2,35	5,05	5,02	1,37
Al ₂ O ₃	3,1	2,99	7,2	12,64
MgO	10,91	7,2	6,19	3,06
Fe ₂ O ₃	1,12	1,42	2,79	6,24
SO ₃	3,47	2,91	2,83	1,99
Na ₂ O	1,86	1,61	1,97	4,47
TiO ₂	0,12	0,4	0,19	0,57
Mn [ppm]	10850	13180	12400	-

2.4.6 POSSÍVEIS APLICAÇÕES/VALORIZAÇÕES DAS CINZAS VOLANTES

As cinzas contêm diferentes elementos essenciais, incluindo os macronutrientes P, K, Ca, Mg e micronutrientes Zn, Fe, Cu, Mn, B, Mo essenciais ao crescimento das plantas. As propriedades geotécnicas das cinzas volantes como a gravidade específica, permeabilidade, fricção interna angular e características de consolidação torna-as adequadas para a construção de estradas e barragens (opções que já foram estudadas por (Iyer & Scott 2001; Kikuchi 1999)), cobertura e preenchimento de estruturas como minas e aterros, etc. As propriedades pozolânicas das cinzas fazem com que elas sejam úteis no fabrico de cimento, materiais de construção (p.ex: tijolos de cinzas volantes que também têm a vantagem de serem mais leves). A composição química das cinzas volantes como a percentagem elevada de sílica, alumina, magnite e Fe₂O₃ permite a sua utilização para a síntese de zeólitos, alumínio e sílica precipitada. Outras características físico-químicas importantes das cinzas volantes como o tamanho das partículas, a porosidade, a capacidade de retenção de água e a área de superfície fazem com que sejam úteis com adsorventes (Ahmaruzzaman 2010).

Existem outras aplicações nas quais as cinzas volantes têm sido inseridas, nomeadamente na síntese de zeólitos e como adsorvente (de baixo custo) no tratamento de gases de combustão e águas residuais; os resultados têm sido encorajadores no caso

da remoção de metais pesados e materiais orgânicos de efluentes industriais (Ahmaruzzaman 2010).

Mais sinteticamente, as cinzas volantes podem ser utilizadas e/ou incorporadas em (Vassilev *et al.* 2013(b); Ahmaruzzaman 2010):

- Adsorventes para limpeza de gases de combustão (p.ex:adsorção de compostos de enxofre, adsorção de NO_x e de gases orgânicos como o tolueno, remoção de mercúrio)
- Remoção de metais tóxicos de águas residuais (p.ex: adsorção de vários tipos de metais pesados)
- Remoção de outros componentes inorgânicos das águas residuais (p.ex: remoção de fosfato, de fluorito e de boro)
- Remoção de compostos orgânicos das águas residuais (p.ex: remoção de compostos fenólicos, de pesticidas)
- Remoção de corantes/pigmentos das águas residuais
- Lixiviação de cinzas em sistemas de água para estudar o potencial de lixiviação de alguns elementos em água
- Síntese de zeólitos que são aluminosilicatos cristalinos
- Incorporação em materiais de construção/industriais (p.ex: como matéria-prima para a produção de cimento, betão e tijolos, serve de material de enchimento de betão e asfalto, de material de construção e revestimento em aterros, de cobertura de resíduos em minas, em produção de argamassas, em construção de estradas e pavimentos e em vitrificação.
- Aplicação em solos agrícolas e florestais
- Mistura com lamas de depuração e biomassa florestal
- Produção de cimento
- Utilização como matéria-prima em obras de construção

2.5 ANÁLISE E DISCUSSÃO

As técnicas utilizadas na redução das emissões de SO_x são três e as vantagens e desvantagens de cada uma estão apresentadas na Tabela 2.9:

Tabela 2.9 - Comparação dos métodos de dessulfurização húmido, seco e semi-seco.

Técnica	Remoção de SO ₂ típico	Outros parâmetros	Vantagens	Desvantagens	Referência
Dessulfurização húmida (utiliza pedra de calcário ou cal hidratada)	≈ 95%	Subproduto obtido: gesso	<ul style="list-style-type: none"> •Gesso que se forma pode ser vendido 	<ul style="list-style-type: none"> •Elevados consumos de água •Elevados consumos de calcário ou cal hidratada •Produção de águas residuais •Libertação de CO₂ •Necessidade de uma grande área de montagem 	(Dahlan <i>et al.</i> 2006; Martinez <i>et al.</i> 1991; Mathieu <i>et al.</i> 2013; Tsuchiai <i>et al.</i> 1995; Yamamoto <i>et al.</i> 2006; CE 2006)
Dessulfurização seca (utiliza normalmente hidróxido de cálcio, cal misturada com água)	< ao da dessulfurização húmida (50-80%)	<ul style="list-style-type: none"> •Subproduto obtido: Sulfito ou Sulfato de cálcio (gesso) •Adquado a caldeiras de pequenas dimensões 	<ul style="list-style-type: none"> •Baixos custos •Não necessitam de água •Custo de operação menor do que a dessulfurização húmida •Menos energia utilizada do que a dessulfurização húmida •Processo mais simples do que o da dessulfurização húmida •Não há produção de águas residuais 	<ul style="list-style-type: none"> •Eficiência inferior comparativamente com a dessulfurização húmida •Tendência para a formação de depósito nas paredes das condutas 	(Yamamoto <i>et al.</i> 2006; Mathieu <i>et al.</i> 2013; Dahlan <i>et al.</i> 2006; CE 2006)

Tabela 2.9 - Comparação dos métodos de dessulfurização húmido, seco e semi-seco (cont.).

Técnica	Remoção de SO ₂ típico	Outros parâmetros	Vantagens	Desvantagens	Referência
Dessulfurização semi-seca (utiliza cal hidratada ou cal)	<ao da dessulfurização húmida (85-92%)	Subproduto obtido: gesso	<ul style="list-style-type: none"> •Produção de um resíduo sólido seco (gesso) •Montagem mais fácil em instalações industriais já existentes •Baixos custos 	<ul style="list-style-type: none"> •Eficiência inferior comparativamente com a dessulfurização húmida •Necessidade de água, mas menos do que a dessulfurização húmida 	(CE 2006; Yamamoto <i>et al.</i> 2006)

Vários foram os sorventes preparados por diversos autores, neste capítulo, com o objectivo de reagirem com o SO₂, um poluente prejudicial para a saúde humana e ecossistemas. Estes sorventes para além de serem constituídos por CaO ou Ca(OH)₂ também apresentam cinzas volantes (com diferentes razões mássicas iniciais, tempos e temperaturas de hidratação), isto porque misturas de cinzas volantes/Ca(OH)₂ melhoram a reactividade com o SO₂ do que simplesmente o CaO ou o Ca(OH)₂. Isto deve-se ao facto de ocorrerem reações pozolânicas entre o CaO ou o Ca(OH)₂ e a SiO₂ ou Al₂O₃ presentes nas cinzas volantes. Consequentemente, esta reação origina materiais fortemente hidratados que apresentam grandes áreas de superfície específica o que também é uma mais-valia para a capacidade de adsorção do SO₂. Outro ponto forte do sorvente é o tamanho das partículas, isto é, quanto mais pequenas, maior vai ser a reactividade com o SO₂ assim como o tempo de penetração deste gás. Para testar estes fatores, este trabalho visa a preparação de sorventes com dois tamanhos diferentes (em pó e em formato de grânulos), com adição ou não de Ca(OH)₂ e com a ocorrência de um processo hidrotérmico.

As cinzas volantes a utilizar poderiam ser provenientes da combustão do carvão ou da IRU mas é a cinza resultante da queima de biomassa a matéria-prima a utilizar.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo descreve-se a metodologia implementada no pré-tratamento das cinzas (volantes) para posterior utilização, como sorventes, em ensaios de dessulfurização de um efluente gasoso. O plano experimental destes ensaios é igualmente apresentado (secção 3.3.1), bem como os métodos adotados para a caracterização dos sorventes antes e após utilização nos referidos ensaios de dessulfurização.

As amostras de cinzas volantes usadas neste estudo provieram de precipitadores eletrostáticos de uma unidade termoelétrica (50 MWth) e de uma unidade de cogeração (25 MWth). Ambas as unidades utilizam exclusivamente biomassa florestal residual como combustível.

3.1 PRÉ-TRATAMENTO DAS CINZAS - PREPARAÇÃO DE SORVENTES

As cinzas volantes foram sujeitas a um pré-tratamento que compreendeu duas etapas:

- i. **Reação**, cujo objetivo é melhorar a sua (da cinza) capacidade de sorção de compostos de enxofre;
- ii. **Granulação**, cujo propósito é facilitar o manuseamento do sorvente numa possível utilização às escalas piloto e industrial.

Nem todos os sorventes preparados e utilizados foram sujeitos às duas etapas anteriores. Por exemplo, um “tipo” de sorvente consistiu na cinza tal e qual foi rececionada da unidade industrial (B100 ou C100), sem ser submetida a qualquer das etapas referidas acima; outro (B100/0 e C100/0) correspondeu à cinza hidratada segundo um procedimento descrito seguidamente; e os restantes sorventes resultaram de uma mistura de cinza, hidróxido de cálcio e água.

O procedimento adotado para o pré-tratamento (etapa de reação) das cinzas baseou-se no reportado por Lin *et al.* (2003), mas com algumas alterações ao nível da razão água/sólido, do tipo de cinzas, das razões mássicas cinza/ Ca(OH)_2 e da temperatura de hidratação. De uma forma sumária, este consistiu na adição de 2L de água destilada por cada 500g de sólido, i.e., cinza volante e, em alguns casos, hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 (96% de pureza e fabricado por E. Merck; Daemstadt) (vide Tabela 3.1). Esta mistura encontrava-se dentro de um frasco de vidro fechado, com uma barra magnética, e foi colocada numa placa de agitação e aquecimento (Heating Magnetic Stirrer FB15002 da Fisher Scientific). Quando a temperatura

da mistura reacional atingiu 90° C ± 5° C, assim foi mantida, sob constante agitação, durante 6 horas.

Tabela 3.1 - Componentes utilizados no pré-tratamento da cinza para produção de sorventes.

Designação do sorvente	m _{cinza} [g] btq	m _{Ca(OH)₂} [g]	V _{H₂O} [L]	Comentário
B100	500	0	0	Cinza não sujeita a pré-tratamento
B100/0	500	0	2	
B90/10	450	50	2	
B70/30	350	150	2	
C100	500	0	0	Cinza não sujeita a pré-tratamento
C100/0	500	0	2	
C90/10	450	50	2	
C70/30	350	150	2	

B – cinza volante proveniente da unidade termoelétrica (50 MWth)

C – cinza volante proveniente da unidade de cogeração (25 MWth)

btq – base tal e qual.

Após o período de reação, a emulsão foi transferida para um tabuleiro e seca numa estufa a 105° C ± 5° C. O sólido (sorvente) que resultou desta etapa encontrava-se muito endurecido, pelo que foi triturado e novamente reduzido a pó. Depois, o sorvente em pó foi armazenado num saco devidamente identificado, selado e armazenado num exsiccador para posteriores utilizações.

Note-se que na designação dos sorventes (vide Tabela 3.1) consta a origem da cinza e as percentagens (em massa) de cinza volante e de hidróxido de cálcio usadas na sua preparação. Por exemplo, no caso do “C 90/10”, a cinza provem da unidade de cogeração e foram usadas na sua preparação 90% (m/m) e 10% (m/m) de cinza volante e hidróxido de cálcio, respetivamente.

Uma fração (cerca de 300g) dos sorventes da Tabela 3.1 foi submetida à segunda etapa de pré-tratamento: a granulação. Esta foi levada a cabo num equipamento de granulação (Figura 3.1), desenvolvido no DAO – UA para o efeito, no qual se colocou gradualmente pequenas porções de sólido em pó (Figura 3.2 (a)) e se adicionou água destilada, de forma igualmente doseada e adequada à formação dos grânulos (Figura 3.2 (b)). Em cada preparação gastou-se aproximadamente 0,5L de água. À medida que os grânulos atingiam a dimensão pretendida, eram retirados do equipamento. Todo este procedimento é relativamente empírico, exigindo do operador alguma perícia e experiência.



Figura 3.1 - Equipamento de granulação.



Figura 3.2 - Fotografias de um sorvente: (a) em pó, antes do processo de granulação e (b) em grânulos.

Na etapa de granulação pretendia-se produzir exclusivamente grânulos com diâmetro médio entre 7 a 10mm. Como os grânulos produzidos pela referida via apresentavam uma distribuição de tamanhos relativamente vasta, houve necessidade de os seriar pelo diâmetro médio pretendido.

A nomenclatura utilizada para identificar cada um dos sorventes preparados encontra-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Nomenclatura adotada para a designação dos sorventes utilizados neste estudo.

Razão mássica inicial de cinzas volantes B/Ca(OH) ₂ (%)	Designação	
	Pó	Grânulos
100	B100	B100_G
100/0	B100/0	B100/0_G
90/10	B90/10	B90/10_G
70/30	B70/30	B70/30_G

Razão mássica inicial de cinzas volantes C/Ca(OH) ₂ (%)	Designação	
	Pó	Grânulos
100	C100	C100_G
100/0	C100/0	C100/0_G
90/10	C90/10	C90/10_G
70/30	C70/30	C70/30_G

Os sorventes B100 e C100 são os únicos que não passaram pela etapa de reação anteriormente descrita, isto é, trata-se de sorventes constituídos apenas por cinzas volantes “B” e “C”, tal e qual foram recebidas das unidades fabris.

Os sorventes preparados por esta metodologia foram usados nos ensaios de dessulfurização (vide secção 3.3). Além destes, foi também testado o hidróxido de cálcio na remoção de SO₂ de um efluente gasoso.

3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS SORVENTES

3.2.1 METAIS ALCALINO E ALCALINO-TERROSOS

Os sorventes (em pó) preparados na secção anterior (vide Tabela 3.1) foram caracterizados em termos da concentração em metais alcalinos (sódio, Na, e potássio, K) e alcalino-terrosos (cálcio, Ca, e magnésio, Mg). Para tal, as amostras sólidas foram submetidas a um procedimento experimental adaptado de EN 13657:2002, tendo sido digeridas com água-régia, descrito abaixo com mais detalhe. A quantificação dos metais solubilizados foi feita por espectroscopia de absorção e emissão atômica de chama (Protocolo 3111 A e B do Standard Methods). Para a aplicação deste método foram preparadas curvas de calibração, de acordo com o apresentado no Anexo A-A2.

Como foi referido anteriormente, as amostras sólidas foram submetidas (3 réplicas) a uma digestão ácida com água-régia (mistura de 1 volume de ácido nítrico (HNO_3 : fração mássica de 35% a 37%) e 3 volumes de ácido clorídrico (HCl : fração mássica de 65% a 70%). Nesta digestão dá-se a mineralização da matéria orgânica que a amostra possa conter, e dissolução da sua parte mineral, após reagir com a água-régia. Resumidamente, num copo de teflon (não se utilizou vidro porque a análise de metais inclui o Na), pesou-se $0,13\text{g} \pm 0,03\text{g}$ de amostra em base seca (bs), adicionou-se 21mL de HNO_3 e 7mL de HCl e colocou-se um vidro de relógio (também de teflon) sobre o copo. Os copos foram colocados num banho de areia (LHG) de 60 Watt a 230°C . Durante a digestão retiraram-se os vidros de relógio que tapavam os copos, e sempre que necessário iam-se adicionado os ácidos, sem nunca deixar secar a amostra. A digestão decorreu durante 2h ou até cessar a libertação de fumos castanhos. Deixou-se a mistura arrefecer e lavou-se o vidro de relógio com solução de ácido nítrico, HNO_3 1,5 % (v/v), recuperando esta solução de lavagem. De seguida, filtrou-se a amostra através de um papel de filtro, para um balão de diluição de teflon de 100mL, lavando o copo e o papel de filtro com a solução de HNO_3 1,5 % (v/v), recuperando sempre este líquido de lavagem para o balão de diluição. Finalmente, o volume do balão de diluição foi perfeito com HNO_3 1,5% (v/v). O passo seguinte foi a leitura das absorvâncias (no equipamento da Figura 3.3) por espectroscopia de absorção atómica (EAA) para o Ca e o Mg e a leitura da intensidade por espectroscopia de emissão atómica (EEA) para o Na e o K.

Foram preparados padrões mistos dos metais analisados (para mais informação consultar Anexo A1), os quais foram digeridos do mesmo modo que as amostras. A Tabela 3.3 resume as concentrações dos padrões preparados para cada metal, bem como o método utilizado (EEA ou EAA) e o comprimento de onda (λ) selecionado para cada metal.

Tabela 3.3 - Métodos de análise dos quatro metais e concentrações dos padrões mistos usados para obtenção das curvas de calibração.

Metal	Método	λ [nm]	Concentração dos padrões [mg/L]						
			0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
Na	EEA	589,0	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
K	EEA	766,5	0,0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4
Ca	EAA	422,7	0,0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4
Mg	EAA	285,2	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6



Figura 3.3 - Espectroscópio de absorção e emissão atômica (AAAnalyst 200, Atomic Absorption Spectrometer da marca Perkin Elmer).

Note-se que, a anteceder as leituras das absorvâncias referentes ao Ca e ao Mg, adicionou-se cloreto de lantânio às amostras e aos padrões (1mL de solução de lantânio a cada 10mL de amostra/padrão), de modo a minimizar a atividade de íons interferentes na determinação do Ca e do Mg e a formação de óxidos refratários. Em alguns casos foi necessário diluir as amostras, uma vez que a sua emissão ou absorção ultrapassou o valor do padrão de maior concentração.

A concentração de cada metal nas soluções referentes às amostras (C_{metal}) foi determinada por interpolação na respetiva reta de calibração.

De seguida prosseguiu-se ao cálculo da concentração de cada metal presente em cada sorvente (bs):

$$C_{\text{metalsorvente}} = \frac{C_{\text{metal}} \times \text{FD} \times V_f \times 10^{-3}}{m_{\text{sorvente, digestão}}} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde:

C_{metal} – Concentração do metal no balão de diluição [mg metal/L]

FD – Fator de diluição [x]

V_f – Volume final da recuperação da amostra [100 mL]

$m_{\text{sorvente, digestão}}$ – Massa da amostra digerida [g], bs

3.2.2 VALOR NEUTRALIZANTE

O valor neutralizante (VN), expresso em gramas de óxido de cálcio (CaO) por grama de amostra, foi determinado segundo a norma europeia EN 12945:2008. Neste trabalho adotou-se o método B da referida norma europeia, pois o método A não é aplicável para materiais de cal com silicatos, e as cinzas volantes de biomassa têm na sua constituição silicatos. Este método consiste na dissolução da amostra numa quantidade específica de HCl e, de seguida, por contratitulação, determina-se o excesso de ácido com uma solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH), como pode ser visto em mais detalhe no Anexo A2.

Este procedimento foi realizado para todos os sorventes antes e após os ensaios de dessulfurização, tendo sido efetuadas 3 réplicas para cada amostra. Quando a sorvente estava na forma granulada, os grânulos foram desintegrados com a ajuda de um pilão e um almofariz.

Com o intuito de validar os resultados obtidos por este método, foi usada uma amostra sólida de Ca(OH)_2 pura.

O VN do sorvente seco (i.e., em base seca), N_d , é dado pela equação 3.2:

$$N_d = \frac{(C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} \times 0,5 - C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) \times 10^{-3}}{m_{\text{amostra, VN}} \times 0,5} \times 28 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Onde:

C_{HCl} – Concentração da solução padrão de HCl [mol/L]

V_{HCl} – Volume total da solução padrão de HCl [mL]

0,5 – Fator que traduz o volume retirado do balão de diluição de 200mL para usar na contratitulação [100mL]

C_{NaOH} – Concentração da solução padrão de NaOH [mol/L]

V_{NaOH} – Volume total da solução padrão de NaOH [mL]

28 – Peso equivalente do CaO, ou seja, é a massa de um equivalente ácido-base de CaO [g/eq]

$m_{\text{amostra, VN}}$ – Massa da amostra utilizada em cada réplica [g]

O VN do produto “as received” (i.e., em btq), N_{ar} , é dado pela equação 3.3:

$$N_{ar} = \frac{N_d \times m_d}{m_w} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Onde:

N_d – Valor neutralizante do sorvente seco [g CaO/g amostra]

m_d – Massa da amostra seca [g]

m_w – Massa da amostra tal e qual [g]

3.2.3 PH

Os valores de pH foram medidos em todos sorventes utilizados nos ensaios de dessulfurização (com a exceção do Ca(OH)₂, como será referido na secção seguinte), tendo sido efetuadas 2 réplicas para cada. O procedimento experimental seguido foi uma adaptação da ISO 10390:2005 – SoilQuality, conforme apresentado no Anexo A3.

Os sorventes granulados foram reduzidos a pó, com auxílio de um pilão e um almofariz.

3.2.4 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO POR RAIOS-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) foi a técnica utilizada para a determinação da composição mineralógica de todos os sorventes em pó e do sorvente C90/10_G, antes de serem usados nos ensaios de dessulfurização. Apenas foi caracterizada uma amostra de sorvente após um ensaio de dessulfurização, o C90/10 Des. (onde “Des.” designa um sorvente já usado num ensaio de dessulfurização).

A técnica de DRX permite medir o grau de ordem ou organização molecular presente e pode ainda indicar a dimensão das cristalites que possam compor o material. Para o efeito o material depois de finamente dividido num almofariz, é irradiado por um feixe de raios-X que, ao interagir com os planos cristalográficos dos materiais em análise, sofrem difração, isto é, são desviados sob ângulos característicos da natureza (composição) do material, correspondendo a picos de maior intensidade no detetor e com uma dispersão (ou largura de pico) relacionada com o tamanho das cristalites que compõem o material, ou com a presença de defeitos na estrutura cristalina que compõem o material (Matos, 1995).

Esta análise foi feita por um laboratório externo.

3.3 ENSAIOS DE DESSULFURIZAÇÃO

Os ensaios de dessulfurização foram realizados, à escala laboratorial, num reator tubular de quartzo de leito fixo (secção 3.3.2.1), com os vários sorventes preparados para o efeito, sendo que o processo de dessulfurização deste trabalho é por via seca. O plano experimental para os diversos ensaios de dessulfurização é apresentado na secção 3.3.1.

O tratamento dos dados dos referidos ensaios é descrito na secção 3.3.4.

3.3.1 PLANO EXPERIMENTAL

Com o objetivo de avaliar o desempenho, na remoção de SO_2 de um efluente gasoso, dos 16 sorventes preparados neste trabalho, e também do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em pó, definiu-se um conjunto de ensaios experimentais. Foi avaliada a influência, na eficiência de remoção do SO_2 , dos seguintes parâmetros:

- i. tipo de pré-tratamento da cinza (ou a composição química do sorvente);
- ii. granulometria do sorvente (pó *versus* grânulos)
- iii. concentração de SO_2 no efluente;
- iv. temperatura.

O efluente gasoso foi produzido no laboratório, com uma composição pré-determinada de SO_2 , usando o argon como gás de diluição (secção 3.3.2.4).

A influência do tipo de pré-tratamento da cinza e da granulometria do sorvente foram avaliados para todos os sorvente produzidos neste trabalho, nas seguintes condições operatórias: temperatura ambiente (cerca de 25°C), concentração de SO_2 de 1000ppm, caudal do efluente de 1 L/min, altura do leito fixo de 20mm a 105mm.

O sorvente que apresentou o melhor desempenho nos ensaios anteriores, foi utilizado para avaliar o efeito dos parâmetros: concentração de SO_2 no efluente e temperatura, de acordo com os dados da Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Condições operatórias testadas no processo de dessulfurização, usando o sorvente mais eficiente.

Referência do ensaio de dessulfurização	Concentração de SO ₂ [ppm]		Temperatura [°C]			
	1000	500	25	150	220	300
1	√			√		
2	√				√	
3	√					√
4		√	√			
5		√		√		
6		√			√	
7		√				√

3.3.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL

Os ensaios de dessulfurização realizados neste trabalho foram levados a cabo num reator contínuo de leito fixo (RLFX).

O reator era inserido num forno tubular termostatzado quando a temperatura estipulada para o ensaio era diferente da temperatura ambiente. A temperatura do forno era controlada por uma unidade de controlo específica para o efeito (controlador Fuji Electric, modelo PXR4TCY1-1V000, com um regulador do tipo AC Semiconductor Contactor e uma saída de controlo 5-24 VDC e saída por relé SSR) com realimentação a partir de um termopar (T1) localizado na zona de reação, instalado no suporte de saída da mistura reativa. A temperatura da zona de reação era também monitorizada pelo sistema de aquisição de dados através do termopar (T0) instalado no suporte de entrada do reator (vide Figura 3.4 e Figura 3.5).

O caudal e composição desejados da mistura gasosa reativa à entrada do reator eram preparados e controlados numa “unidade de controlo de gás” (UCG) (ver mais detalhes na secção 3.3.2.4), através da diluição de uma mistura gasosa de SO₂ de 4000ppm em argon com uma corrente gasosa de argon puro (gás de diluição). Mais detalhes serão dados na secção 3.3.2.4 relativamente à preparação das misturas gasosas.

Antes de cada ensaio propriamente dito, a concentração de SO₂ da mistura gasosa a admitir ao reator era caracterizada durante cerca de 1 minuto através de um analisador automático de SO₂; em seguida a mistura era admitida ao reator e monitorizada à saída pelo mesmo analisador (secção 3.3.2.2).

As unidades/equipamentos acima referidos eram controlados por um sistema automático de controlo e aquisição de dados, existente no DAO-UA. O analisador de gás dispunha de um

datalogger autónomo que permite guardar a informação a intervalos de 10 segundos. O controlador de temperatura funcionava autonomamente, embora tivesse sido inicialmente sujeito a uma operação de *autotuning* de reconhecimento do forno a controlar.

O reator e o forno foram desenvolvidos especificamente para este trabalho.

A Figura 3.4 apresenta a montagem esquemática realizada para este trabalho e a Figura 3.5 corresponde a fotografias do forno e do sistema utilizado.

Para a realização dos ensaios em segurança, a mistura à saída do reator era aspirada à pressão atmosférica por um dispositivo de *venturi* acionado por ar comprimido, que depois era encaminhado para o exterior do edifício.

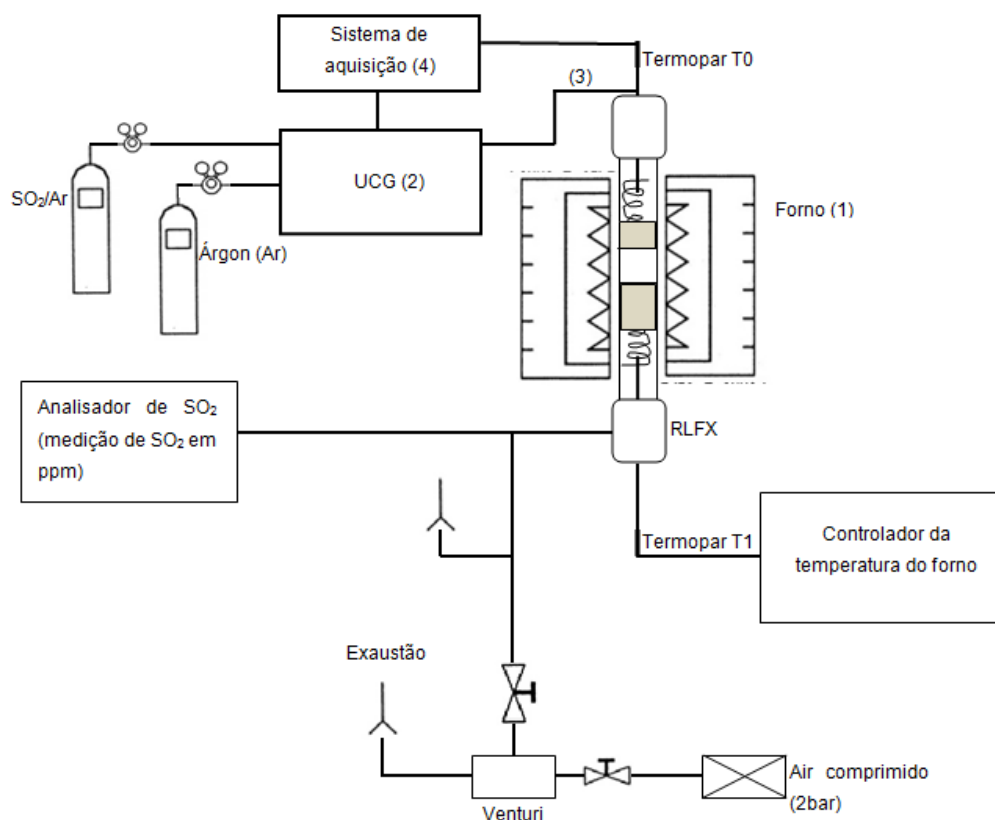


Figura 3.4 - Representação esquemática do circuito de gases da montagem laboratorial para os ensaios de dessulfurização. A numeração existente também se encontra nas fotografias da Figura 3.5 em baixo.

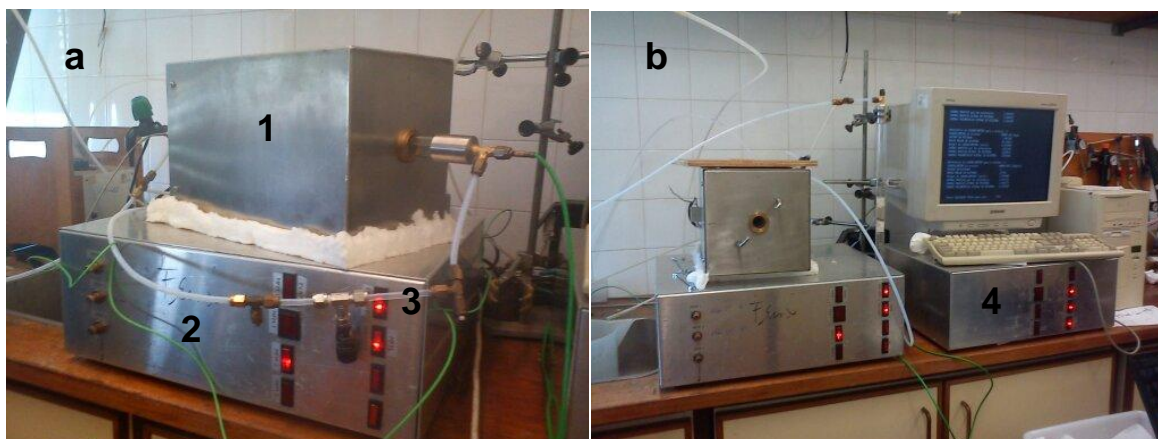


Figura 3.5 - (a) Pormenor do forno (1), da unidade de controlo de gás (UCG) (2) e do suporte de alimentação do reator (3) e (b) do sistema automático de controlo e monitorização do caudal utilizados (4).

3.3.2.1 PREPARAÇÃO E MONTAGEM DO REATOR LABORATORIAL DE LEITO FIXO (RLFX)

O reator de leito fixo RLFX usado neste trabalho era composto por um tubo de quartzo com cerca de 500mm de comprimento e 30mm de diâmetro externo, que permitia suportar uma zona com os materiais sorventes (zona de reação) com cerca de 20 a 105mm de comprimento e o diâmetro de 20mm. As extremidades do tubo de quartzo apresentavam dispositivos em aço, com vedação por *O-ring* de borracha, de suporte e ligação aos tubos (em teflon) de alimentação e exaustão de gases e ao suporte de termopares. Na montagem do leito fixo eram colocadas, o sorvente (leito), lã de caulino (Figura 3.6) como tampão do leito e duas molas para assegurar a imobilidade do leito (Figura 3.7 (a) e (b)). O aspeto final do RLFX pode ser visto nas fotografias da Figura 3.7. Na montagem houve o cuidado de colocar os termopares (de tipo K) adequadamente dentro do leito fixo.

A montagem do RLFX não careceu de cuidados especiais, apesar de ser um material frágil.



Figura 3.6 - Lã cerâmica (de caulino) utilizada como tampão no RLFX.

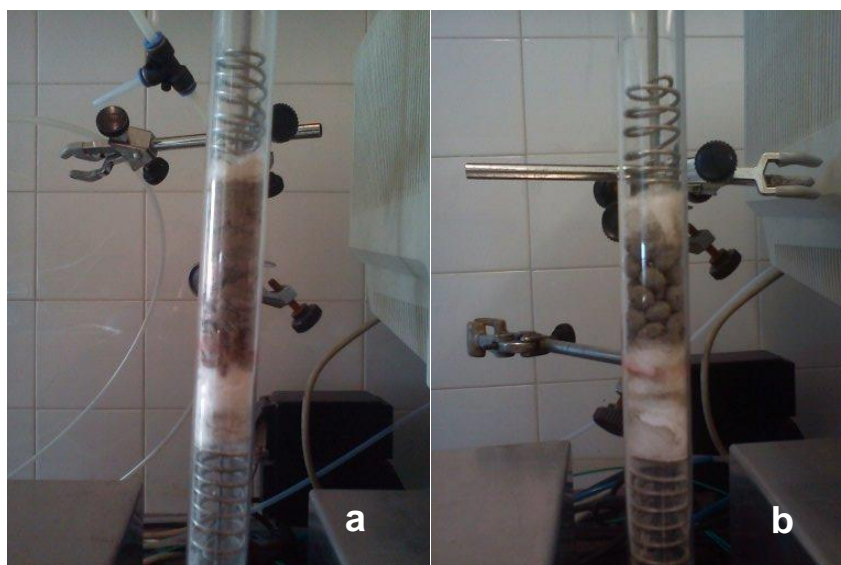


Figura 3.7 - Visão geral do reator de leito fixo com sorvente: (a) em pó e (b) em grânulos.

Os leitos utilizados no RLFX encontram-se resumidos na Tabela 3.2. A massa de sorvente compreendeu valores de cerca de $4,65\text{g} \pm 0,15\text{g}$.

A montagem do RLFX diferiu consoante se tratava de um sorvente em pó ou em grânulos. Assim, quanto estes se encontravam em pó, o sorvente era previamente disperso e envolvido em lã cerâmica (de caulino), (Figura 3.8), depois inserido o conjunto lã cerâmica + sorvente em pó no tubo de quartzo, e finalmente imobilizava-se o leito com lã de caulino (tampão) e as molas. Quando o sorvente se encontrava granulado, podia ser usado diretamente na montagem do leito, sempre imobilizado da mesma forma, i.e., lã de caulino e molas em cada uma das extremidades.

O procedimento de dispersão do sorvente em pó com lã de caulino resultou do facto de que, um leito fixo apenas com pó ocasionar uma perda de carga excessiva, o que por sua vez

ocasiona o arrasto do leito ao longo do reator. Foram tentadas outras alternativas (mal sucedidas) de fixar a posição do leito, nomeadamente fixando as aplicações colocadas nas extremidades para estas não se deslocarem, (ver a Figura 3.9 (a) e (b)) e ainda a mistura das amostras de pó com areia, mas o resultado também foi o deslocamento do leito.

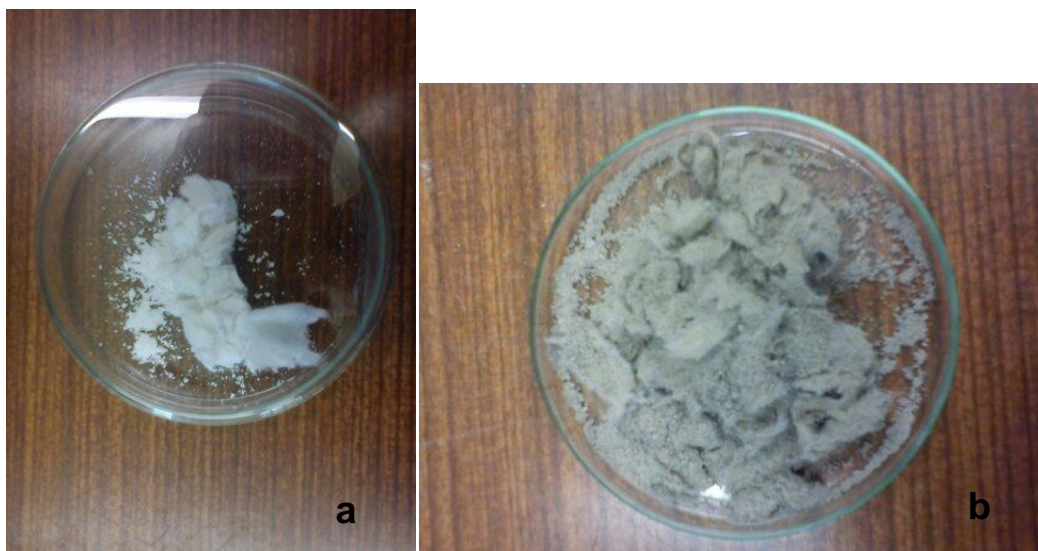


Figura 3.8 - Ca(OH)₂ (a) e um leito em pó (b) envolvidos em lã de caulino.

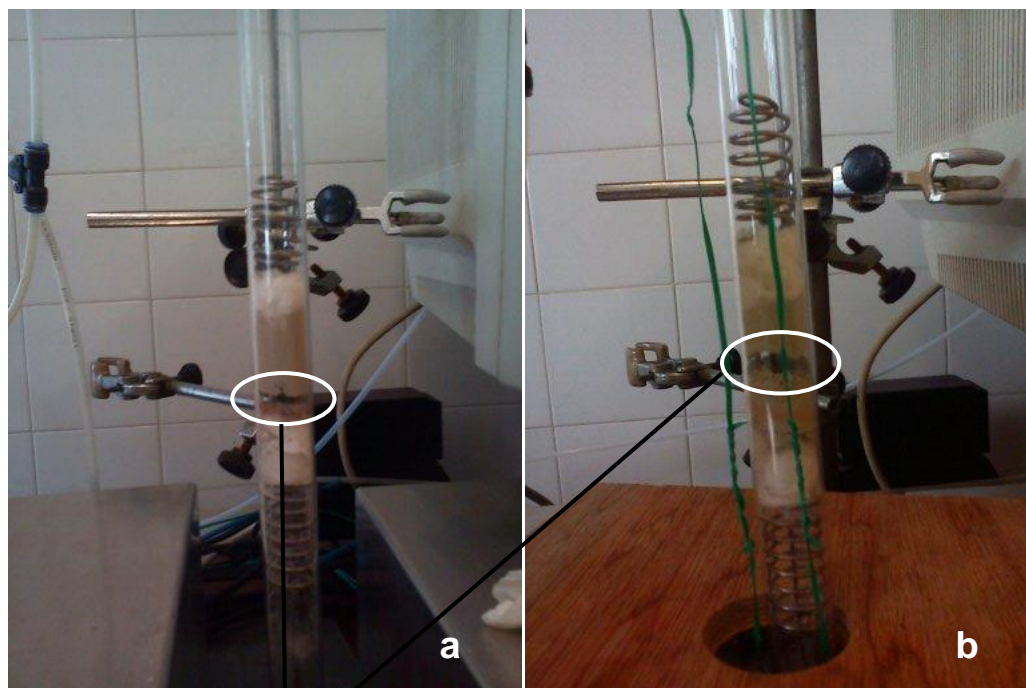


Figura 3.9 - (a) mostra o deslocamento do leito e (b) mostra o fio de arame revestido com PVC para ajudar a fixar as extremidades do reator e também o deslocamento do leito.

3.3.2.2 MONITORIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SO₂

A monitorização da concentração (em ppm v/v) de SO₂ à entrada e à saída do reator foi realizada por um analisador de SO₂ (Testo 350 - XL- testo 454 Abgas-Analysegerät flue gás analyzer), programado para adquirir dados de 10 em 10 segundos, usando como técnica de medida uma célula eletroquímica. Trata-se de um analisador de resposta linearizada com capacidade de leitura até 1300ppm SO₂.

Este analisador dispunha de *data logger* autónomo. Após cada ensaio, os resultados de aquisição eram transferidos para um computador através de uma porta série e um programa de comunicação apropriado. Este equipamento estava certificado (EN17025), tendo sido calibrado numa gama até 400ppm, e pode ser visualizado na Figura 3.10.



Figura 3.10 - Analisador de SO₂ utilizado nos testes de dessulfurização.

O analisador opera à pressão atmosférica e necessita de uma caudal de cerca de 1 litro por minuto, aspirado por uma bomba de diafragma que o próprio analisador apresenta.

3.3.2.3 CALIBRAÇÃO DOS CAUDALÍMETROS

Os dispositivos usados na monitorização da preparação da mistura reativa foram (gas mass flow meters) caudalímetros mássicos de gás: o OMRON_D6F-01A1-110 (0-1Lpm), o OMRON_D6F-02A1-110 (0-2Lpm).

Estes equipamentos foram calibrados com um contador de gás húmido (CGH) de 0,5L/rotação. A Figura 3.11 ilustra o esquema de calibração utilizado.

O volume medido pelo contador de gás húmido ao longo do tempo permite calcular o caudal volumétrico (G_v) e em seguida determinar o caudal mássico (G_m), a partir da equação dos gases perfeitos tendo em conta a composição do gás, a temperatura e a pressão absolutas.

$$G_m = G_v \frac{PM_G}{R^*T} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Onde,

G_m – Caudal mássico de uma mistura gasosa [kg/min]

G_v – Caudal volumétrico de uma mistura gasosa [L/min]

P – Pressão absoluta [Pa]

M_G – Massa molar de uma mistura gasosa [kg/kmol]

R^* – Constante dos gases perfeitos (=8314J/(kmol.K)) [J/(kmol.K)]

T – Temperatura absoluta [K]

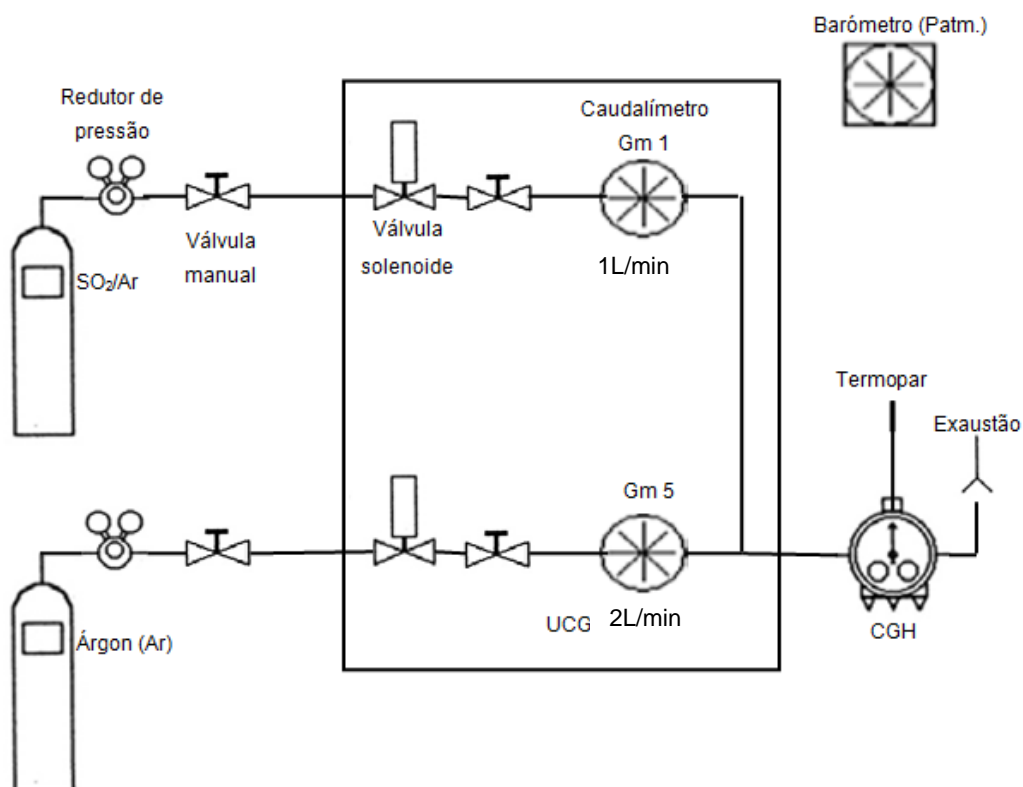


Figura 3.11 - Esquema do circuito de gás utilizado na preparação de misturas gasosas e na calibração dos caudalímetros mássicos, com recurso ao CGH.

O modelo da curva de calibração dos caudalímetros foi obtido usando um processo de regressão dado por:

$$G_m = a_0 + a_1 V + a_2 V^2 \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Onde:

a_0 – Coeficiente de ordem zero de regressão linear polinomial [g gás/min]

a_1 – Coeficiente de ordem um de regressão linear polinomial [g gás/(min.Volt)]

a_2 – Coeficiente de ordem dois de regressão linear polinomial [g gás/(min.Volt²)]

V – Resposta de um sensor (força eletromotriz) [Volts]

Na Tabela 3.5 encontram-se resumidos os parâmetros de regressão para cada caudalímetro.

Tabela 3.5 - Parâmetros de regressão dos caudalímetros.

Caudalímetro	Gásdecalibração	a ₀ [g/min]	a ₁ [g/min.Volt]	a ₂ [g/min.Volt ²]	R ²	n
OMRON D6F_01	Árgon ¹	-0,2080587E+00	0,1378292E+00	0,5624232E-01	0,999940	9
OMRON D6F_02	Árgon	-0,2118468E-01	-0,1208631E+00	0,1571847E+00	0,998299	9

Nota 1 - A utilização do caudalímetro com a mistura de 4000ppm SO₂/árgon apresenta um factor de resposta do caudalímetro que praticamente idêntica à do árgon.

3.3.2.4 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS GASOSAS

As misturas gasosas pré-definidas (secção 3.3.2) eram preparadas em tempo real recorrendo a um programa de monitorização dos caudalímetros (já existente no DAO-UA) que permitia ajustar os caudais a um conjunto de valores previamente determinado tendo em conta a concentração e o caudal desejados (programa NUNCAL).

Para calcular o caudal de cada uma das misturas de gases, necessárias para obter as concentrações desejadas assegurando o caudal necessário ao analisador de SO₂ (1 litro por minuto no mínimo) e ainda algum excesso, era usado um programa de cálculo de misturas gasosas (programa DILAR). Os dados de entrada solicitados pelo programa eram: número de misturas a usar na preparação da mistura com a concentração desejada, número de gases em cada mistura, natureza e fração molar de cada componente gasoso de cada mistura.

Os ensaios realizados foram com misturas de (a) 1000ppm de SO₂ e (b) 500ppm SO₂ (vide Tabela 3.4). A Tabela 3.6 resume as condições de base consideradas para cada um dos casos.

Tabela 3.6 - Valores de caudais obtidos pelo programa DILAR para as concentrações de SO₂ desejadas.

	1000ppm de SO ₂ em árgon		500ppm de SO ₂ em árgon	
Mistura primária de SO ₂ /Ar ¹	0,65gpm	1,56Lpm	0,35gpm	1,68Lpm
Árgon ²	1,95gpm		2,44gpm	

Nota - os valores do caudal volumétrico eram calculados com base na pressão atmosférica e à temperatura ambiente

Nota 1 - em garrafa de 4000ppm de SO₂ em árgon

Nota 2 - em garrafa de árgon N45

Uma vez definida a mistura gasosa necessária, esta era monitorizada no programa computacional, enquanto o ensaio decorria e eventualmente corrigida se necessário com recurso às válvulas de regulação ligadas aos caudalímetros presentes na UCG.

3.3.3 *PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL*

A primeira tarefa a realizar num ensaio de dessulfurização era a pesagem de amostra de sorvente e a sua colocação no reator RLFX, medindo-se o comprimento do leito. De seguida, colocava-se o *plug* de lã de caulino, de forma ao enchimento ficar ajustado (mas não muito pressionado), uma mola e, por fim a vedação na extremidade do tubo.

O termopar T0 da entrada já estava posicionado previamente. Em seguida, o reator era colocado no forno na posição horizontal (à temperatura ambiente o reator ficava na posição vertical).

Em seguida o reator era alimentado por um pequeno caudal de árgon para efeitos de purga e procedia-se ao aquecimento do forno (em ensaios com temperatura superior à ambiente).

Uma vez atingida a temperatura imposta pelo controlador (normalmente era diferente da temperatura de entrada), procedia-se à preparação da mistura gasosa por ajuste rápido dos caudais aos valores previamente definidos, que garantiam uma mistura com uma concentração de cerca de 1000ppm de SO₂ ou 500ppm de SO₂ para um caudal de cerca 1,5Lpm, conforme os ensaios.

A realização de cada ensaio era antecedita por um ensaio *bypass*, para se saber a concentração de SO₂ à entrada. O *bypass* era concluído quando a concentração de SO₂ registada pelo analisador permanecia constante. De seguida, a tubagem por onde passava a mistura gasosa era conetada ao reator e, se necessário, ajustavam-se os caudalímetros. Esta mudança de ligações do *bypass* para o reator demorava, por norma, 1 minuto.

Um ensaio era dado por terminado quando a concentração de SO₂ à saída do reator atingia praticamente a concentração de entrada (a registada no *bypass*). Durante o ensaio, por vezes, era necessário proceder a pequenas correções dos caudais.

Após um período variável (cerca de 10min. a 4,5horas) o ensaio era dado por concluído, desligando-se o analisador, o forno e fechando a válvula com a mistura primária de SO₂/árgon. Em seguida, o suporte superior do tubo era retirado e o reator era retirado do forno para arrefecimento. Uma vez arrefecido, o leito era colocado numa caixa hermética devidamente etiquetada e armazenada num exsicador, para posterior caracterização.

3.3.4 TRATAMENTO DE DADOS

Os dados obtidos no analisador relativos à evolução da concentração de SO₂ de cada ensaio, ao longo do tempo ($C_{SO_2}(t)(ppm)$), eram transferidos no final de um ensaio para um computador (via uma porta série), ficando disponível sob a forma de um ficheiro em formato Excel®.

Numa primeira fase, a informação era representada graficamente para despiste de anomalias de transferência ou outras.

Depois procedia-se à elaboração de um gráfico da concentração de SO₂ [ppm] em função do tempo [min] (curva de *breakthrough*).

O tratamento dos dados subsequente tinha em vista o cálculo da massa de SO₂ adsorvida durante o decorrer do ensaio, o equivalente à massa de SO₂ retida pelo leito, que é dada por

$$m_{SO_2,adsorvida} = \int_0^t G_{ms} (Y_0 - Y) dt \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Onde:

G_{ms} – Caudal mássico do gás de arraste (numa base livre de SO₂) [g Ar/min]

Y_0 – Razão mássica de SO₂ presente na mistura gasosa de SO₂/Ar à entrada [g SO₂/g Ar]

Y – Razão mássica de SO₂ presente na mistura gasosa de SO₂/Ar medida em cada instante [g SO₂/g Ar]

t – Tempo [s]

Em que o caudal de gás de arraste (G_{ms}) é dado por

$$G_{ms} = G_{mM} (1 - Y_0) \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Onde:

G_{mM} – Caudal mássico da uma mistura gasosa dado pela soma dos caudais mássicos dos caudalímetros [g mistura/min]

Em que G_{mM} é o caudal mássico de mistura dado pela soma dos caudais mássicos dos caudalímetros, ou seja

$$G_{mM} = G_{m1} + G_{m2} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Onde:

G_{m1} – Caudal mássico de SO_2/Ar na mistura gasosa [g mistura $_{\text{SO}_2/\text{Ar}}$ /min]

G_{m2} – Caudal mássico de Ar na mistura gasosa [g Ar/min]

Estes caudais (G_{m1} e G_{m2}) foram obtidos pelo sistema de aquisição em contínuo, mas apenas registados e ajustados manualmente ao longo do ensaio, correspondendo a uma mistura de SO_2 à entrada com composição considerada constante, com uma razão mássica de SO_2 à entrada (\bar{Y}_0) dada em função da fração molar (y_0) por

$$\bar{Y}_0 = \frac{\bar{y}_0}{1 - \bar{y}_0} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Transformando esta em razão mássica

$$\bar{Y}_0 = \frac{\bar{y}_0 \times M_{\text{SO}_2}}{(1 - \bar{y}_0) \times M_{\text{Ar}}} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Onde:

y_0 – Fração molar do SO_2 na mistura à entrada [mol SO_2 /mol]

M_{SO_2} – Massa molar do SO_2 [64 g/mol]

M_{Ar} – Massa molar do árgon [40 g/mol]

e

$$\bar{y}_0 = \frac{\bar{C}_{\text{SO}_2,0}}{10^6} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

Onde:

$C_{\text{SO}_2,0}$ – Concentração de SO_2 na mistura gasosa à entrada do reator [ppmv]

E ainda em que a mistura à saída apresenta a razão molar de SO_2 (Y) medida em cada instante t ,

$$Y = \frac{y}{1-y} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

Transformando esta em razão mássica

$$Y = \frac{y \times M_{\text{SO}_2}}{(1-y) \times M_{\text{Ar}}} \quad (\text{Eq. 3.13})$$

Onde:

y – Fração molar do SO₂ na mistura à entrada [mol SO₂/mol]

e

$$y = \frac{C_{\text{SO}_2}}{10^6} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

Onde:

C_{SO_2} – Concentração de SO₂ na mistura gasosa em cada instante [ppmv]

Tendo em conta as condições do ensaio, em termos práticos, a Eq. 3.6, pode-se aproximar por

$$m_{\text{SO}_2, \text{adsorvida}} = \bar{G}_{\text{ms}} \sum \left(\bar{Y}_0 - \frac{Y_i + Y_{i-1}}{2} \right) (t_i - t_{i-1}) \quad (\text{Eq. 3.15})$$

De seguida, determinou-se a massa de Ca (m_{Ca}) presente em cada sorvente:

$$m_{\text{Ca}} = C_{\text{Ca}} \times 10^{-3} \times m_{\text{sorvente, DeSO}_x} \quad (\text{Eq. 3.16})$$

Onde:

C_{Ca} – Concentração de cálcio no sorvente [mg Ca/g sorvente]

$m_{\text{sorvente, dessulfurização}}$ – massa de sorvente utilizada em cada ensaio de dessulfurização [g amostra]

Por fim, determinou-se a razão entre a massa de SO₂ adsorvida pelo sorvente ($m_{\text{SO}_2, \text{adsorvida}}$) por massa de sorvente usada em cada ensaio de dessulfurização ($m_{\text{sorvente, dessulfurização}}$)

$$\frac{m_{\text{SO}_2, \text{adsorvida}}}{m_{\text{sorvente, dessulfurização}}}.$$

Também se calculou a massa de SO₂adsorvida pelo sorvente ($m_{\text{SO}_2,\text{adsorvida}}$) por massa de cálcio (m_{Ca}) presente no sorvente $\frac{m_{\text{SO}_2,\text{adsorvida}}}{m_{\text{Ca}}}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos na caracterização química dos sorventes (antes e após utilização em ensaios de dessulfurização) e as curvas de *breakthrough* decorrentes dos ensaios de dessulfurização.

4.2 TESTES DE DESSULFURIZAÇÃO

Neste subcapítulo apresentam-se as curvas de *breakthrough* decorrentes dos ensaios de dessulfurização levados a cabo neste trabalho.

O plano experimental neste ponto teve como objetivos a avaliação do desempenho, na adsorção do SO₂, dos vários sorventes preparados (secção 4.3.1), bem como o efeito da temperatura e da concentração de SO₂ no gás de entrada no reator (secção 4.3.2).

Os sorventes foram caracterizados após utilização nos ensaios de dessulfurização em termos do valor neutralizante (secção 4.4.1), do pH (4.4.2) e da sua composição mineralógica (4.4.3). Note-se que esta última análise foi realizada sobretudo aos sorventes antes dos ensaios de dessulfurização.

4.2.1 EFEITO DO TIPO DE CINZA E DO SEU PRÉ-TRATAMENTO

O primeiro sorvente testado em ensaios de dessulfurização, com o sistema descrito na secção 3.3.2, foi o hidróxido de cálcio comercial. A curva de *breakthrough* do referido ensaio, realizado a 25° C e com uma concentração de SO₂ de 1000ppm no gás de entrada, pode ser visualizada na Figura 4.1. Nesta figura, o início da curva de *breakthrough* encontra-se assinalado com uma linha vertical; a informação à esquerda desta linha corresponde ao *bypass* que sempre antecedeu qualquer dos ensaios efetuados. Assim, todas as figuras com curvas de *breakthrough* apresentadas neste trabalho contêm sempre esta informação adicional (inicial), que não será, naturalmente, contabilizada no cálculo da quantidade de SO₂ adsorvida.

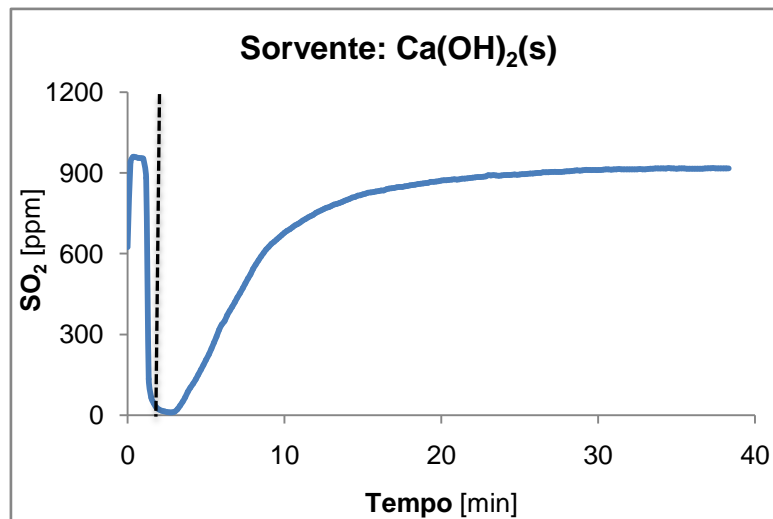


Figura 4.1 - Curva de *breakthrough* obtida, usando como sorvente o Ca(OH)_2 , no ensaio de dessulfurização. Concentração de 1000ppm de SO_2 no gás de entrada no reator e 25° C.

A quantidade de SO_2 adsorvido pelo hidróxido de cálcio foi de $6,95 \times 10^{-3}$ g SO_2/g sólido ou $1,30 \times 10^{-2}$ g SO_2/g Ca, valores representados pela linha horizontal nas Figura 4.3 (a) e Figura 4.5 (a) e Figura 4.3 (b) e Figura 4.5 (b), respectivamente.

Os ensaios que sucederam tiveram como objetivo verificar o desempenho de cada um dos sorventes preparados com as duas cinzas volantes: “B” e “C”. Com alguns sorventes realizou-se mais do que um ensaio (nas mesmas condições), com o intuito de testar a repetibilidade do método.

4.2.1.1 SORVENTES À BASE DE CINZA VOLANTE “B”

As curvas de *breakthrough* relativas aos ensaios com sorventes preparados com cinza volante “B”, a 25° C e com uma concentração de 1000ppm de SO_2 no gás de entrada do RLFX, encontram-se na Figura 4.2.

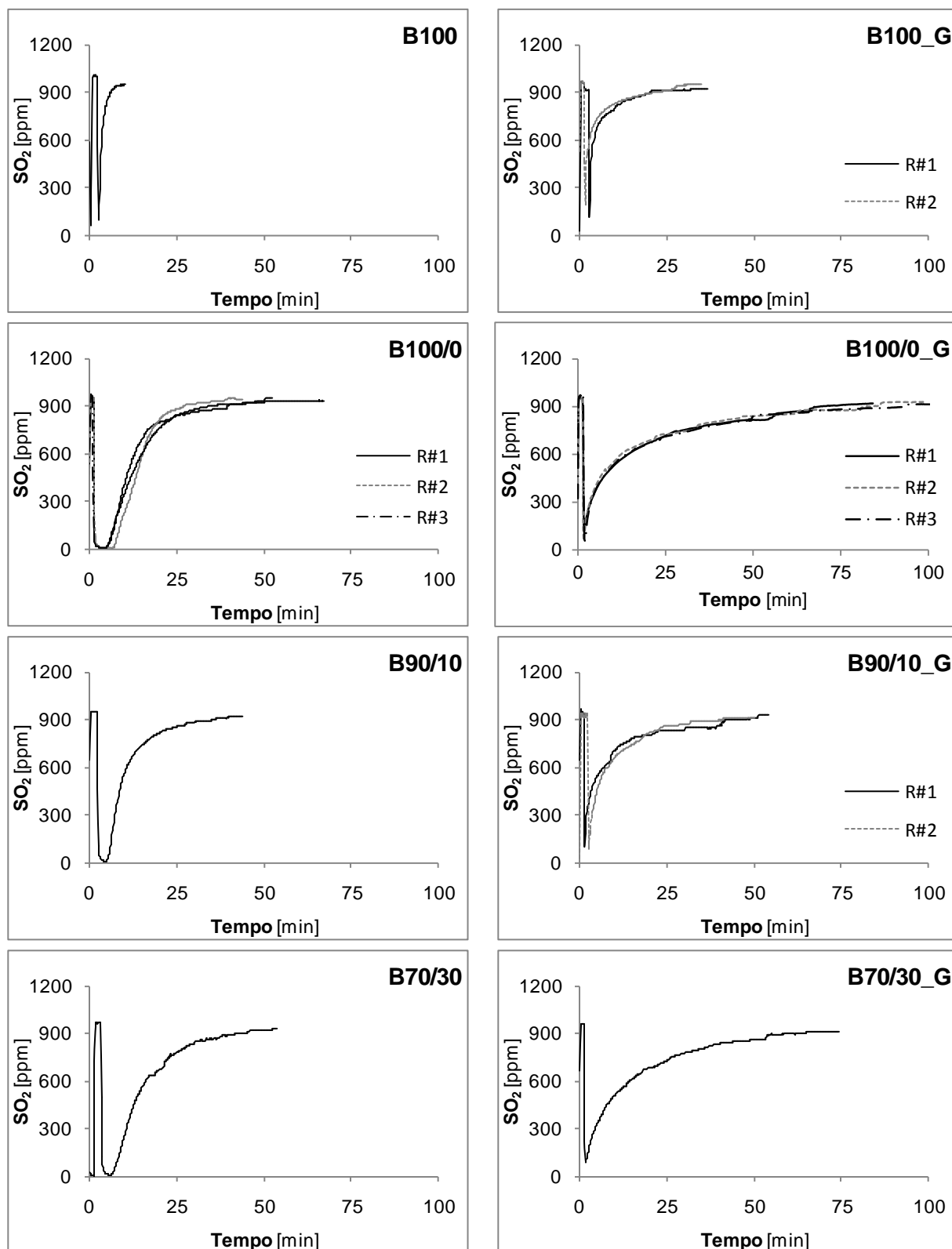
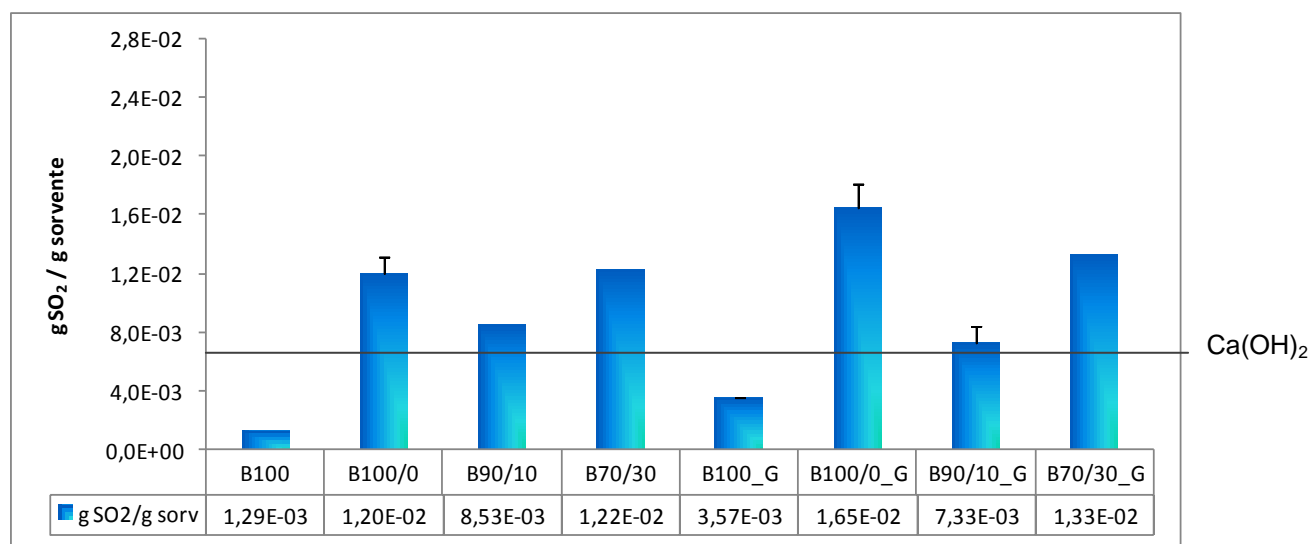
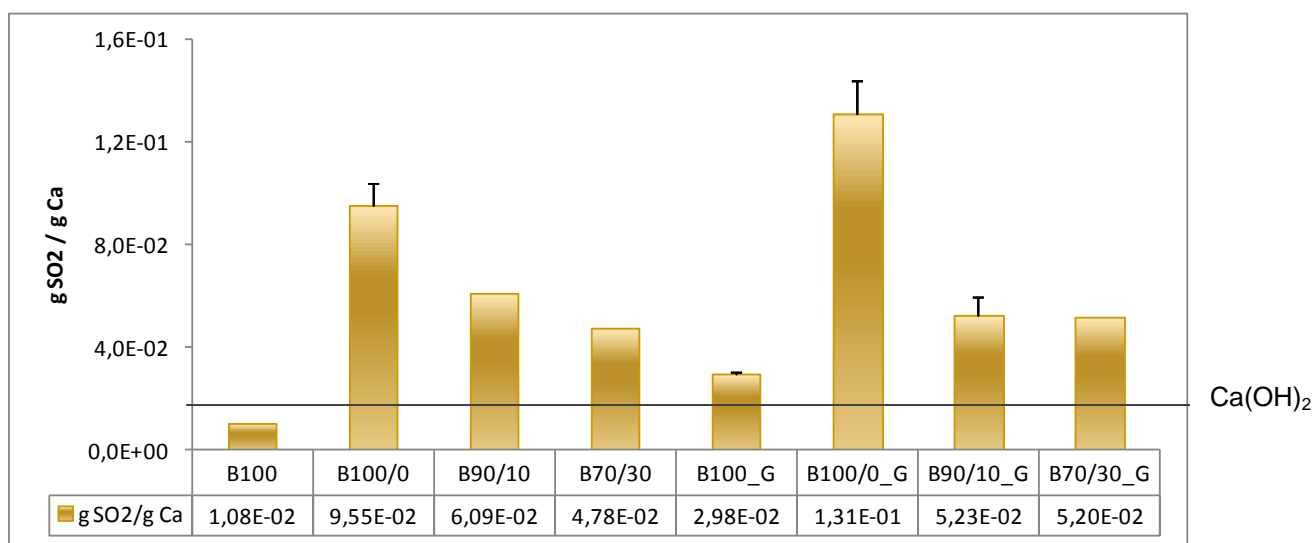


Figura 4.2 - Curvas de *breakthrough* obtidas, com os sorventes em pó e em grânulos preparados com cinzas volantes “B”, nos ensaios de dessulfurização. Concentração de 1000ppm de SO₂ no gás de entrada no reator e 25° C. R#1 é a curva correspondente à réplica 1, R#2 da réplica 2 e R#3 da réplica 3.

A capacidade de adsorção de cada sorvente foi quantificada e pode ser visualizada na Figura 4.3. Nesta figura, para aqueles sorventes em que foram realizados ensaios em replicado, encontra-se também representados os desvios padrão, pelas barras verticais no topo de cada coluna.



(a)



(b)

Figura 4.3 - Quantidade de SO₂ adsorvida por sorventes preparados com cinza “B”: (a) por massa de sorvente, (b) por massa de cálcio existente no sorvente.

Da análise da Figura 4.2 (B100_G, B100/0, B100/0_G e B90/10_G) pode-se concluir que a metodologia experimental adotada, nos ensaios de dessulfurização à escala laboratorial, genericamente não apresenta problemas de repetibilidade. Por exemplo, as curvas de

breakthrough dos três ensaios realizados com o sorvente B100/0_G são praticamente iguais; o mesmo se observa na referida figura com o sorvente B100/0.

Ainda no que concerne à repetibilidade, esta observa-se quer com sorventes em pó quer em grânulos.

Outro aspeto que é logo perceptível quando observados os gráficos da Figura 4.2 é que as amostras em pó apresentam uma capacidade de adsorção superior às amostras granuladas, já que as linhas gráficas dos grânulos, após o *bypass*, começam logo a crescer o que significa que o leito já atingiu a saturação.

A Figura 4.3 (a) representa o comportamento das cinzas “B” no que diz respeito à quantidade de SO₂ que captam por grama de sorvente utilizado nos ensaios. B100/0 apresenta um melhor desempenho relativamente a B100 e a B90/10 e muito próximo a B70/30. No caso dos grânulos a amostra B100/0_G supera todas as outras, até a B70/30_G, o que não acontece nas amostras em pó. Os sólidos B90/10 e B90/10_G e B70/30 e B70/30_G têm resultados muito próximos.

A amostra que apresenta menos reactividade com o SO₂ é a B100 seguindo-se a B100_G e o Ca(OH)₂.

A Figura 4.3 (b) traduz as gramas de SO₂ captadas por grama de Ca que a amostra apresenta. Neste caso os valores traduzem-se da seguinte forma: B100 < B100/0 > B90/10 > B70/30 e o mesmo acontece com as equivalentes amostras granuladas. O sorvente com melhores resultados é o B100/0_G e de seguida o B100/0. As amostras B90/10 e B90/10_G têm valores próximos assim como a B70/30 e a B70/30_G. A B100/0_G capta mais SO₂/g Ca do que a mesma mas em pó.

A amostra que apresenta menores valores de SO₂ captado/ g Ca é a B100, passando depois pelo Ca(OH)₂ e de seguida pela B100_G.

Comparando o comportamento e os resultados dos sólidos B100 e B100/0, em ambas as figuras, é notável que a amostra que sofreu hidratação apresenta uma capacidade de adsorção de SO₂ superior. No que aos grânulos diz respeito, verifica-se a mesma situação, ou seja, a amostra que teve tratamento hidrotérmico mostra resultados mais favoráveis relativamente à outra. De acordo com Tsuchiai *et al.* (1995) e Martinez *et al.* (1991), o processo de dessulfurização aumenta com o tempo de hidratação uma vez que se formam espécies reativas contra o SO₂.

As mesmas figuras mostram as diferenças de comportamento de dessulfurização das amostras em pó com os respetivos sólidos granulados. Analisando a Figura 4.3 (a), observa-se que

são as amostras granuladas (exceptuando os sorventes B90/10 e B90/10_G) as responsáveis pela captura de maiores quantidades de SO₂. Isto não deveria acontecer porque, de acordo com Mathieu *et al.* (2013), partículas menores levam a um tempo de penetração do gás pelo sólido mais longo, ou seja, os sorventes em pó deveriam captar mais SO₂ do que os grânulos. Esta situação pode dever-se ao facto de os grânulos não estarem devidamente colocados no leito e, por isso, haver muitos espaços vazios e de escapatória para o gás. Adicionalmente, as amostras quando transformadas em grânulos necessitam de água, isto é, são hidratadas e, como já referido anteriormente amostras hidratadas apresentam um melhor desempenho.

A Figura 4.4 apresenta as curvas de *breakthrough* referentes aos ensaios com sorventes preparados com cinza volante “C”, a 25° C e com uma concentração de 1000ppm de SO₂ no gás de entrada do RLFX.

4.2.1.2 SORVENTES À BASE DE CINZA VOLANTE “C”

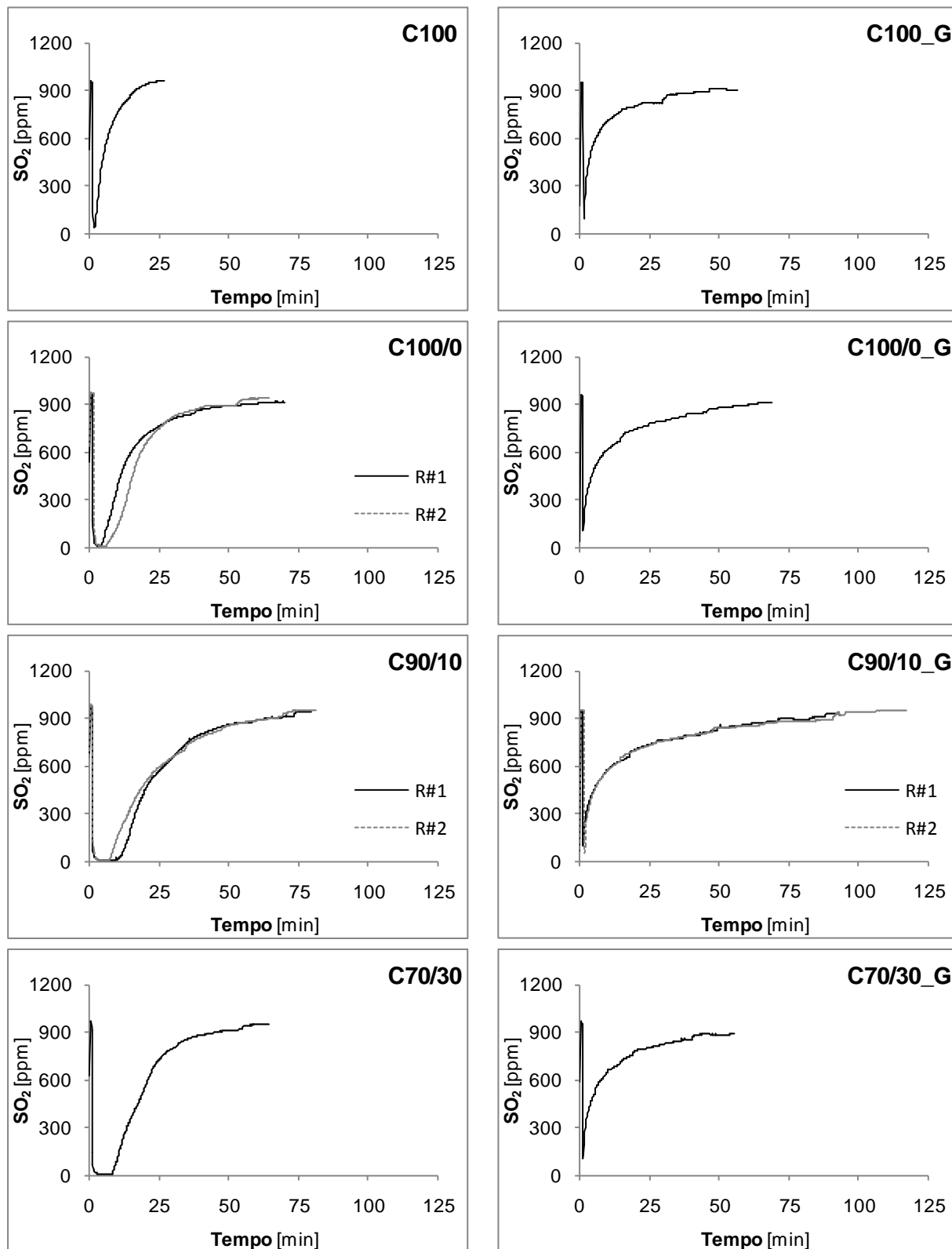
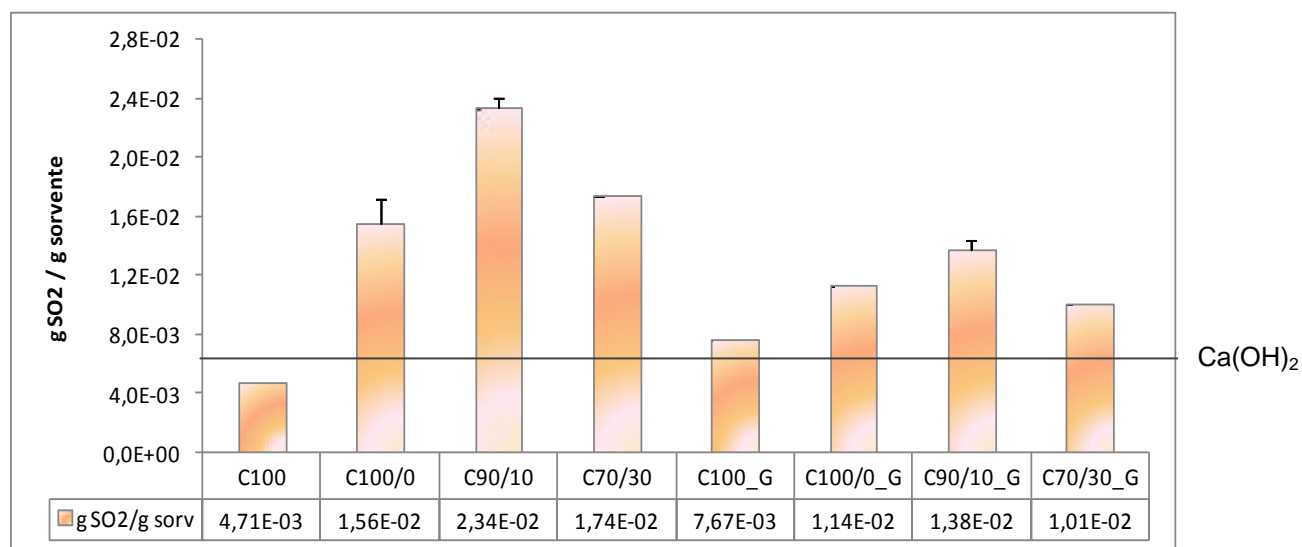


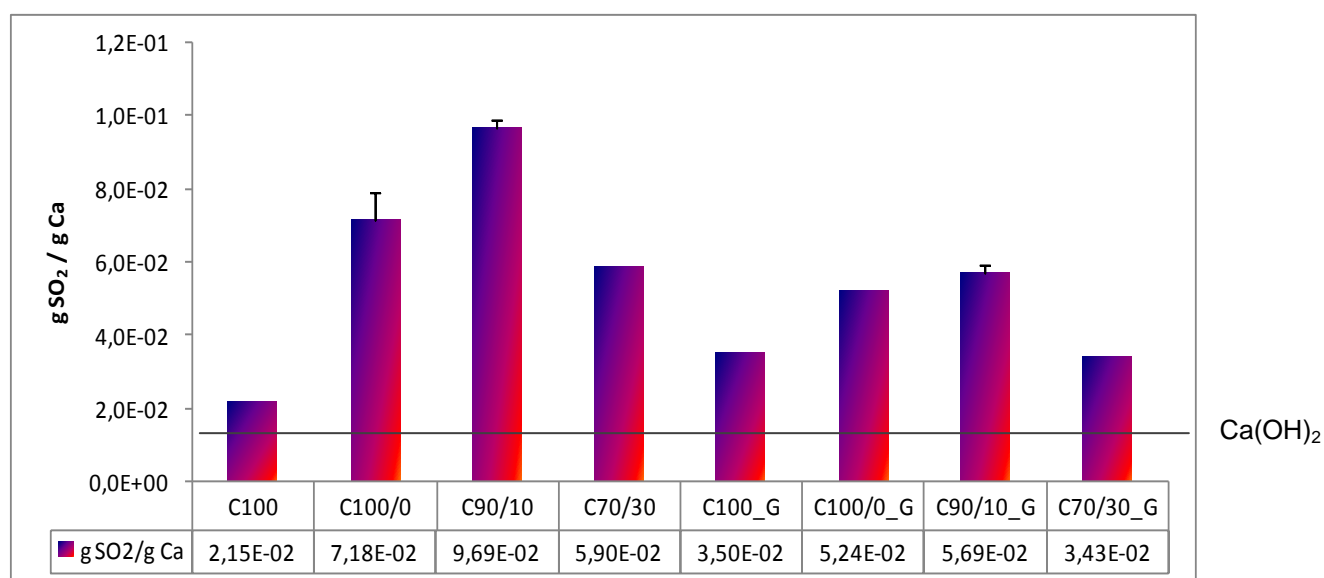
Figura 4.4 - Curvas de *breakthrough* obtidas para os sorventes em pó e em grânulos das cinzas volantes “C” nos ensaios de dessulfurização às condições de 1000ppm de SO₂ e 25° C. R#1 é a curva correspondente à réplica 1 e R#2 à réplica 2.

Analisando a Figura 4.4 e os sorventes com mais que um réplica (C100/0, C90/10 e C90/10_G) também é possível afirmar que a metodologia seguida não apresenta problemas de repetitibilidade. Mais ainda, que os sorventes em pó seguem um desempenho superior aos sorventes granulados.

De seguida apresenta-se, na Figura 4.5, a capacidade de adsorção de cada sorvente com as respectivas barras verticais relativas ao desvio padrão, no caso de se tem efetuado mais do que um réplica por amostra.



(a)



(b)

Figura 4.5 - Quantidade de SO₂ adsorvida por sorventes preparados com cinza “C”: (a) por massa de sorvente, (b) por massa de cálcio existente no sorvente.

Da análise das Figura 4.4 e Figura 4.5 é claro que dos sorventes C100 e C100/0, aquele que demonstra uma melhor capacidade de adsorção é o que passou pelo processo de hidratação, ou seja, o C100/0 e o mesmo se observa nos sorventes granulados.

A Figura 4.5 mostra uma tendência entre as cinzas volantes “C” e os seus valores de g SO₂ / g sorvente (a) e g SO₂/g Ca (b), isto é, quando um aumenta o outro acompanha-o e quando decrescem, decrescem os dois também. Exemplificando: as g SO₂ /g sorvente da amostra C100 < C100/0 < C90/10 > C70/30 e o mesmo acontece com as g SO₂/g Ca das mesmas

amostras. Relativamente aos grânulos, o mesmo se passa: as g SO₂ /g sorvente da amostra C100_G < C100/0_G < C90/10_G > C70/30_G assim como as g SO₂/g Ca das mesmas amostras. Na Figura 4.5 (b), o valor de C70/30_G é quase igual ao do C100_G e é o Ca(OH)₂ o sólido com menos g SO₂ captado /g Ca (facto que já tinha sido concluído por Lin *et al.* 2003 e que pode estar relacionado com o desaparecimento do Ca(OH)₂ para formar produtos reativos (Renedo & Ferna 2002) ou pelo facto da área de superfície do Ca(OH)₂ ser pequena e é na camada superficial que o SO₂ reage com o Ca(OH)₂ (Tsuchiai *et al.* 1995)). Na Figura 4.5 (a) é o sorvente C100 quem capta menos SO₂ /g sorvente.

No caso das amostras C90/10 e C70/30 tanto em pó como em grânulos observa-se que as g SO₂ /g sorvente e as g SO₂/g Ca aumentam quando o conteúdo de cinzas também aumenta o que também já tinha sido observado por Lin *et al.* (2003).

Comparando agora os sorventes granulados dos em pó, apenas se observam grânulos com maior capacidade de adsorção de SO₂ no sorvente C100. Nas restantes são os sólidos em pó os responsáveis por uma melhor atividade de dessulfurização, como se pode observar na Figura 4.5. Situação que era de esperar uma vez que partículas de menores dimensões apresentam áreas de superfície específica superiores o que promove a atividade com o SO₂ (Mathieu *et al.* 2013; Tsuchiai *et al.* 1995). Os grânulos adsorvem menos SO₂ porque possivelmente já apresentam carbonatos como CaCO₃; carbonatos esses que reduzem a reatividade com o SO₂. Para se formar CaCO₃ basta que o sólido esteja em contacto com o CO₂ do ar (Tsuchiai *et al.* 1995). Esta situação era melhorada se se trabalhasse com os grânulos pouco tempo depois da sua execução.

O sorvente com melhor atividade de dessulfurização é o C90/10 com 2,34x10⁻²g SO₂/g sorvente e 9,69x10⁻²g SO₂/g Ca. Este facto pode ser justificado pelo caso de este sorvente ter uma grande área específica, poros grandes e ser rico em SiO₂ comparativamente com os outros; facto que foi mencionado por Dahlan *et al.* (2006). Tsuchiai *et al.* (1996) também afirmam que a SiO₂ tem um papel muito importante na atividade de adsorção do SO₂.

As Figura 4.3 (a) e Figura 4.5 (a) vêm confirmar o que Dahlan *et al.* (2006); Davini (1996) e Fernández *et al.* (1997) concluíram e que também é visível na Figura 2.1: misturas de cinzas volantes com Ca(OH)₂ mostram uma melhor capacidade de adsorção de SO₂ do que os seus subprodutos sozinhos. No caso da Figura 4.3 (a) a ordem decrescente de captura de SO₂ é B70/30 > B90/10 > Ca(OH)₂ > B100 e na Figura 4.5 (a) C90/10 > C70/30 > Ca(OH)₂ > C100.

Depois de determinado o sorvente com um melhor desempenho na captura de SO₂ à temperatura ambiente (C90/10) foram realizados mais testes de dessulfurização com este sorvente a outras temperaturas (150° C, 220° C e 300° C) e com uma concentração de SO₂

(500ppm) às temperaturas de 25° C, 150° C, 220° C e 300° C, como se pode ver nas Figura 4.6 e Figura 4.7 e cujos valores de massa de SO₂/g sorvente e g SO₂/g Ca se encontram na Figura 4.8.

Quando a temperatura foi aumentada para se iniciarem os ensaios de dessulfurização a outras temperaturas, começaram a surgir gotículas de água nas paredes do reator, condição que sugeria que a amostra não estava totalmente livre de humidade. Como esta situação não podia acontecer para o gás de alimentação não reagir com a água, procedeu-se à secagem do sorvente C90/10 numa estufa à temperatura de 105° C ± 5° C de um dia para o outro e só depois foram realizados os testes.

4.2.2 EFEITO DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO DE SO₂

Outra situação observada foi a oscilação da temperatura no decorrer dos testes de dessulfurização, isto é, a temperatura nunca se manteve constante nos 150° C, 220° C e 300° C quando observada no programa computacional, onde estava ligado o termopar posicionado na zona de reacção do reactor. Porém e estranhamente, a informação que presente no controlador da temperatura do forno era que esta era estável. Num teste realizado apenas com Ar no gás de alimentação a uma temperatura imposta de 300° C, esta chegou a oscilar e a decrescer em 26,5° C. Assim, a possibilidade do sorvente ainda apresentar humidade era elevada e, para verificar a veracidade ou não dessa hipótese colocaram-se 3 réplicas da amostra a secar primeiramente numa estufa a 105° C ± 5° C por 3 horas e depois na mufla a 300° C até a massa da amostra se manter constante. Com isto, ainda se obteve um teor de humidade de 7%.

Portanto, quando as temperaturas de 150° C, 220° C e 300° C são referidas não se está a relatar a realidade; no entanto estes valores vão ser mantidos para uma melhor e facilitada apresentação e discussão dos resultados.

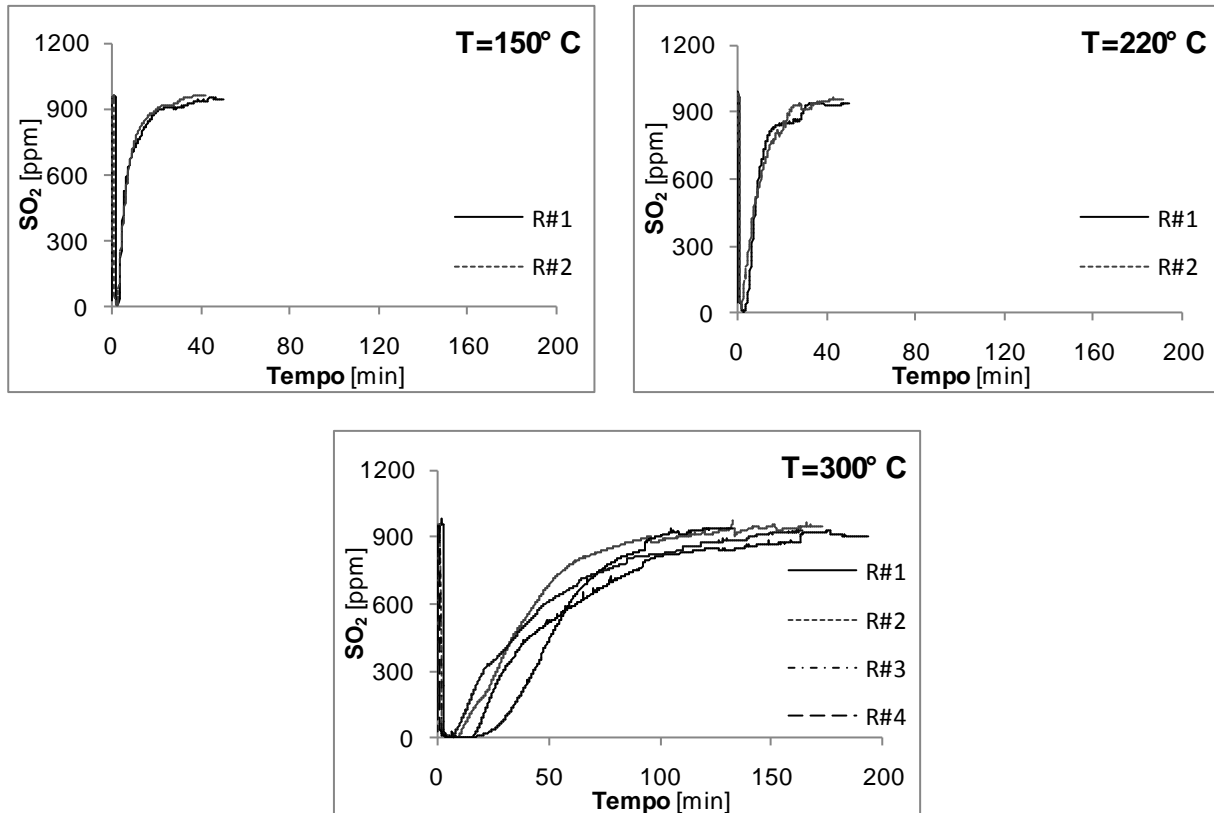


Figura 4.6 - Curvas de *breakthrough* do melhor sorvente (C90/10), com um gás de alimentação de [SO₂]=1000ppm nas temperaturas de 150° C, 220° C e 300° C. R#1 é a curva correspondente à réplica 1, R#2 à réplica 2, R#3 da réplica 3 e R#4 da 4.

Neste caso também foram realizadas mais que uma réplica para se testar a repetibilidade dos ensaios a estas temperaturas. Observando os gráficos da Figura 4.6, para as temperaturas de 150° C e 220° C obtiveram-se curvas parecidas entre réplicas (mais para 150° C do que para 220° C), mas no que toca à temperatura de 300° C essa situação já não aconteceu, apesar de todas as réplicas tenderem para o mesmo valor de concentração. De notar também que para a temperatura mais elevada, o tempo de cada ensaio foi muito mais longo.

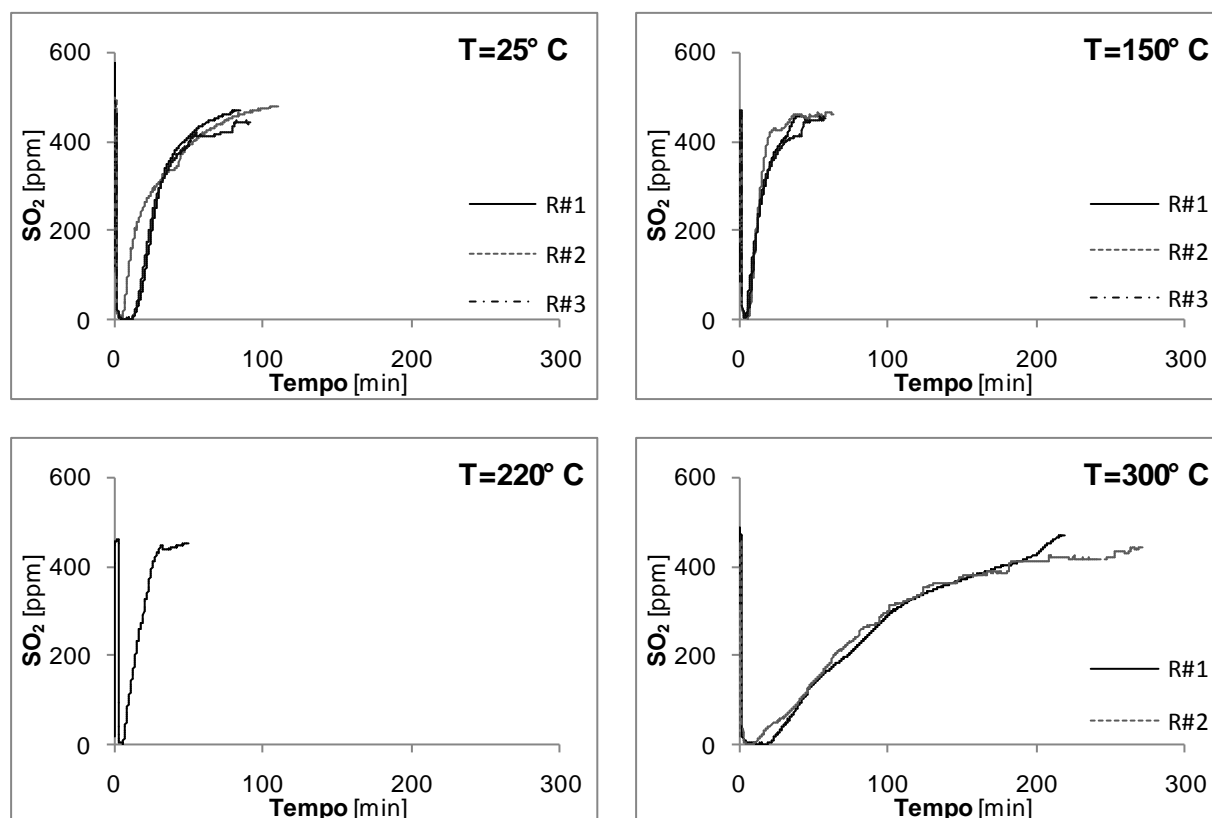
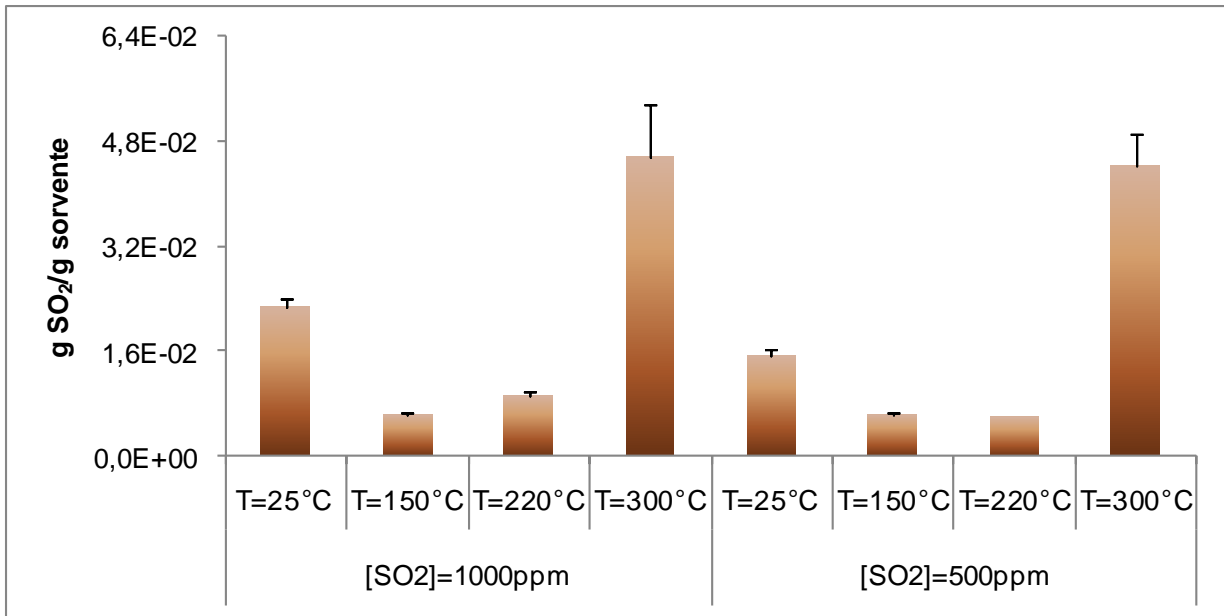


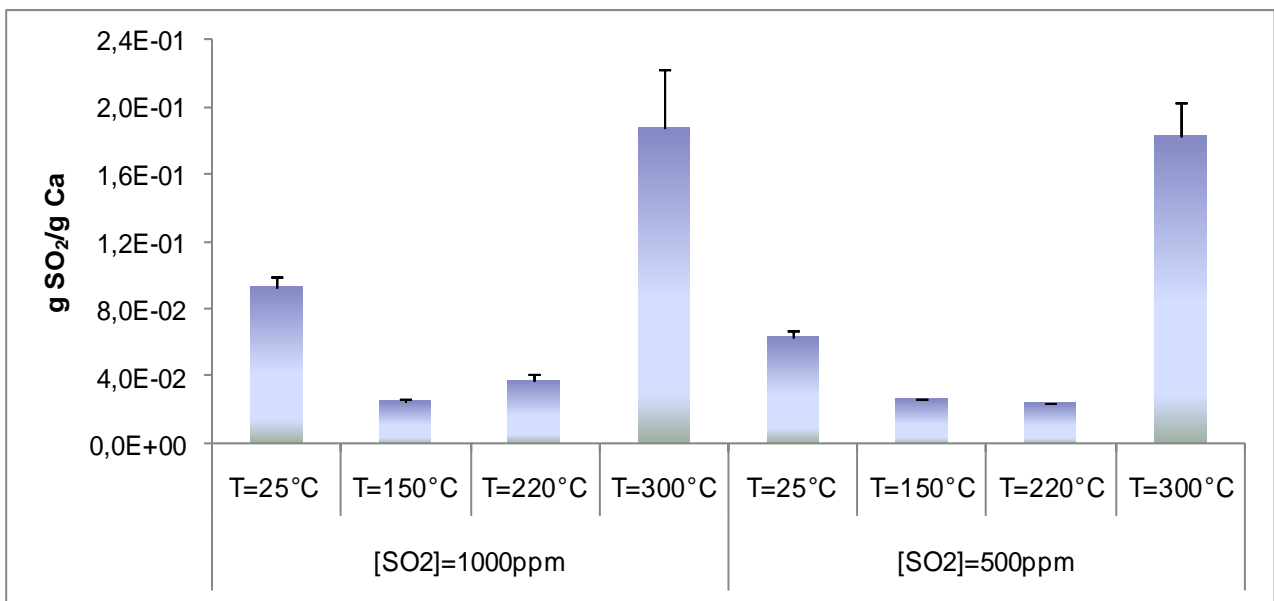
Figura 4.7 - Curvas de *breakthrough* do melhor sorvente (C90/10), com um gás de alimentação de $[SO_2]=500\text{ppm}$ nas temperaturas de 25°C , 150°C , 220°C e 300°C . R#1 é a curva representativa da réplica 1, R#2 da réplica 2 e R#3 da réplica 3.

Os testes realizados a 500ppm de SO_2 não mostram curvas parecidas entre réplicas; no entanto tendem todas para a mesma concentração de SO_2 , à excepção da réplica 1 da temperatura de 300°C que não estabilizou. Neste caso, o ensaio foi terminado antes de a reacção ter cessado. Também é de notar que as reacções a 300°C precisam de mais tempo para a concentração de SO_2 de saída igualar a de entrada.

A capacidade de adsorção do melhor sorvente obtido nos testes à temperatura ambiente (C90/10) foi quantificada a outras temperaturas e concentração e pode ser visualizada na Figura 4.8. Nesta figura, para aqueles sorventes em que foram realizados ensaios em replicado, encontra-se também representados os desvios padrão, pelas barras verticais no topo de cada coluna.



(a)



(b)

Figura 4.8 - Quantidade de SO₂ adsorvida pelo sorvente C90/10: (a) por massa de sorvente, (b) por massa de cálcio existente no sorvente.

Analisando os gráficos da Figura 4.8 observa-se que as g SO₂ capturado /g sorvente e as g SO₂ capturado /g Ca seguem a mesma tendência quando a concentração de SO₂ no gás de entrada é de 1000ppm: de 25° C para 150° C sofrem um decréscimo, seguido de um pequeno aumento a 220° C e um aumento elevado nos 300° C. Isto significa que é à temperatura de

300° C que se obtêm os melhores resultados, sendo também a esta temperatura que se observam valores de desvio padrão mais elevados. No entanto, esta situação não devia acontecer, uma vez que os processos de adsorção são exotérmicos, isto é, a capacidade que o sorvente tem de captar SO₂ devia decrescer com o aumento da temperatura. Como estes resultados são ambíguos era importante repeti-los ou tentar perceber se existe algum tipo de reação química que favorece a adsorção do SO₂ a esta temperatura.

Com a concentração de SO₂ igual a 500ppm no gás de alimentação, as g SO₂ capturado /g sorvente e as g SO₂ capturado /g Ca também seguem tendências iguais. A 150° C apresentam valores inferiores aos relatados a 25° C, de 150° C até 220° C acontece uma pequena diminuição e é à temperatura de 300° C que os melhores resultados são visíveis, à semelhança do que acontece a 1000ppm de SO₂.

Comparando as duas concentrações no que toca a g SO₂ capturado /g sorvente utilizado:

- A 25° C é com a [SO₂] = 1000ppm que se obtêm melhores resultados (com $7,30 \times 10^{-3}$ g SO₂ capturado /g sorvente a mais do que nos 500 ppm)
- A 150° C é a [SO₂] = 500ppm que relata resultados mais favoráveis apesar de ser pouca a diferença ($1,63 \times 10^{-4}$ g SO₂ capturado / g sorvente)
- A 220° C é com a [SO₂] = 1000ppm que se obtêm melhores resultados (com $3,37 \times 10^{-3}$ g SO₂ capturado /g sorvente a mais do que nos 500 ppm)
- A 300° C é com a [SO₂] = 1000ppm que se obtêm melhores resultados (com $1,06 \times 10^{-3}$ g SO₂ capturado /g sorvente a mais do que nos 500 ppm)

Confrontando também as concentrações de 500ppm e 1000ppm mas agora para g SO₂ capturado pelo sorvente /g Ca existente no sorvente:

- A 25° C é com a [SO₂] = 1000ppm que se obtêm melhores resultados (com $3,03 \times 10^{-2}$ g SO₂ capturado /g Ca a mais do que nos 500 ppm)
- A 150° C é a [SO₂] = 500ppm que relata resultados mais favoráveis apesar de ser pouca a diferença ($6,32 \times 10^{-4}$ g SO₂ capturado / g Ca)
- A 220° C é com a [SO₂] = 1000ppm que se obtêm melhores resultados (com $1,39 \times 10^{-2}$ g SO₂ capturado /g Ca a mais do que nos 500 ppm)
- A 300° C é com a [SO₂] = 1000ppm que se obtêm melhores resultados (com $4,37 \times 10^{-3}$ g SO₂ capturado /g Ca a mais do que nos 500 ppm)

Após esta análise verifica-se que é com a concentração mais elevada que se obtêm melhores resultados, ao contrário do que Lee *et al.* (2005) resumiram do seu estudo. Estes autores

referiram que quanto maior a concentração de SO₂, menor é a actividade de dessulfurização e que esta actividade aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura.

4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS SORVENTES

Neste subcapítulo encontram-se quantificados os metais Ca, Na, K e Mg presentes nos sorventes apresentados na Tabela 3.1 antes destes serem testados, assim como a concentração de Ca no Ca(OH)₂ que também foi usado como sorvente.

Todos os sorventes foram caracterizados em termos de composição mineralógica (secção 4.3.2), com exceção do Ca(OH)₂, do valor neutralizante (secção 4.3.3) e do pH (secção 4.3.4), excetuando o Ca(OH)₂, antes de serem utilizados nos ensaios de dessulfurização. Relativamente à composição mineralógica dos sorventes, esta foi realizada a todos em pó e apenas a um granulado (C90/10_G) antes da sua utilização e apenas a um deles, após utilização (C90/10_Des).

4.3.1 METAIS ALCALINO E ALCALINO-TERROSOS

Na Figura 4.9 apresentam-se as concentrações dos metais Na, K, Ca e Mg (extraídos com água-régia) presentes nos sorventes (em pó) preparados para os ensaios de dessulfurização.

A concentração em Ca do sólido Ca(OH)₂ usado na preparação de alguns sorventes também foi determinada experimentalmente, tendo-se obtido o valor de 534mg Ca/g sólido bs, o que é muito próximo do rotulado (530mg Ca/g sólido bs).

As curvas de calibração para cada um dos metais encontram-se no Anexo A-A2.

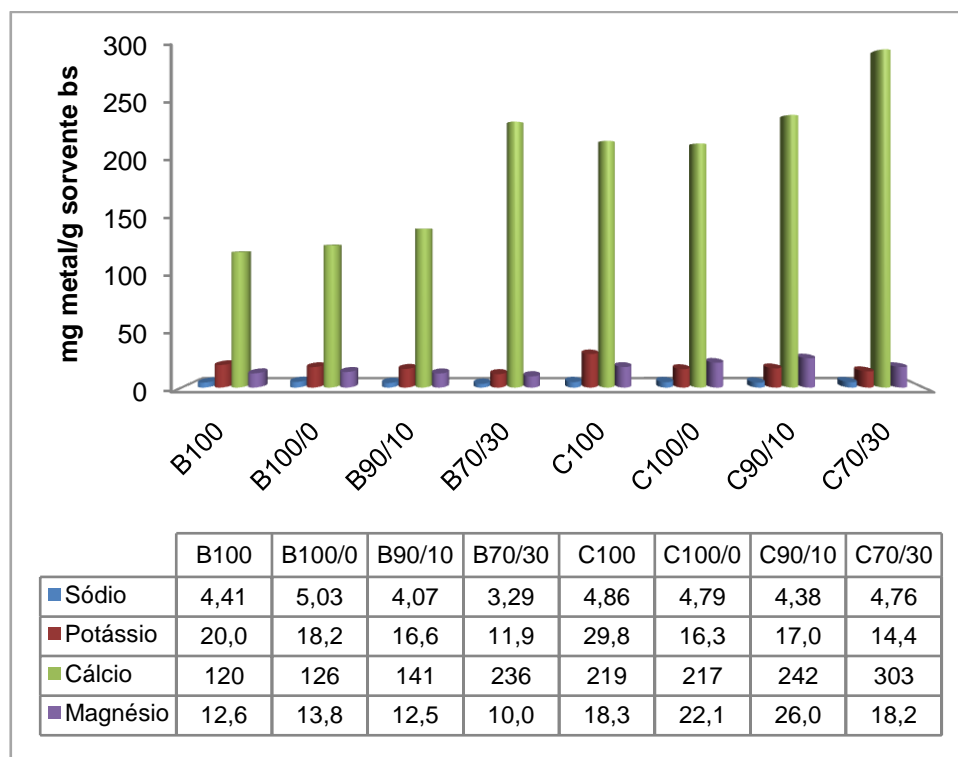


Figura 4.9 - Concentração dos metais Na, K, Ca e Mg presentes nos sorventes utilizados nos ensaios de dessulfurização.

Na Figura 4.9 observa-se que o Ca se destaca claramente como sendo o elemento presente em maior quantidade em todos os sorventes, e o Na o metal com menores concentrações.

Comparando o K e o Mg, o primeiro está presente em maiores quantidades nos sorventes B100, B100/0, B90/10, B70/30 e C100, e nos sorventes C100/0, C90/10 e C70/30 esta situação inverte-se, e é o Mg que se mostra superior.

De seguida, apresentam-se as figuras relativas às concentrações de cada metal nos diferentes sorventes, nomeadamente do cálcio (Figura 4.10), do magnésio (Figura 4.11), do sódio (Figura 4.12) e do potássio (Figura 4.13). Para além da concentração média de cada metal obtida pelas 4 réplicas realizadas, cada figura apresenta também os valores máximos e mínimos obtidos nessas réplicas, que estão representados pela linha vertical localizada no centro de cada barra do gráfico. O extremo inferior dessa linha corresponde ao valor mínimo e o extremo superior ao valor máximo.

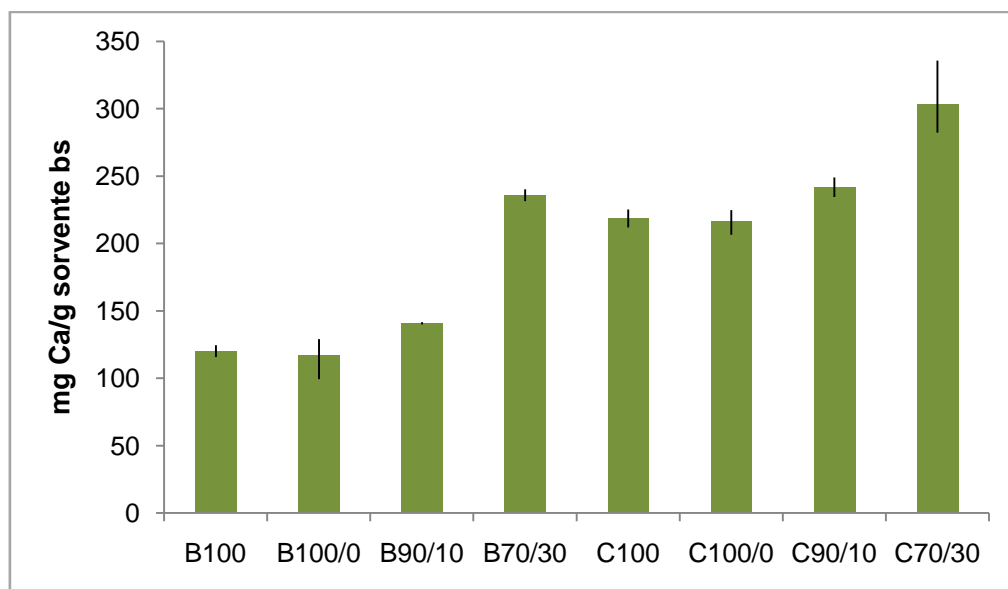


Figura 4.10 - Concentração de cálcio nos sorventes utilizados nos ensaios de dessulfurização.

Analisando a Figura 4.10 observa-se que a concentração de cálcio nos sorventes B100 (cinza sem qualquer pré-tratamento) e B100/0 (cinza pré-tratada com água) é aproximadamente igual, o que já era de esperar uma vez que estes dois sorventes são constituídos apenas por cinza volante “B”, sem qualquer aditivo de cálcio. Esta conclusão é comprovada pela análise de variâncias ANOVA (1 fator), cuja tabela resumo é:

Tabela 4.1 - Tabela resumo da ANOVA (grau de confiança de 95%) para comparação da concentração de cálcio na B100 e B100/0.

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico
Entre grupos	11,609	1	11,609	0,08082	0,78575	5,9874
Dentro de grupos	861,87	6	143,64			
Total	873,48	7				

Da tabela anterior verifica-se que o F obtido é inferior ao F crítico, pelo que não existem diferenças significativas entre a concentração de Ca nos dois sorventes. O mesmo se verifica nos sorventes C100 e C100/0, que são constituídos apenas por cinza volante “C”, cuja tabela ANOVA é:

Tabela 4.2 - Tabela resumo da ANOVA (grau de confiança de 95%) para comparação da concentração de cálcio na C100 e C100/0.

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	8,9233	1	8,9233	0,17341	0,69437	6,6079
Dentro de grupos	257,28	5	51,457			
Total	266,21	6				

A cinza volante “C” é mais rica em cálcio do que a cinza “B”, e através de uma ANOVA comprova-se isso mesmo (vide Tabela 4.3), i.e. o F experimental é muito superior ao F crítico, pelo que existem diferenças significativas entre as concentrações de cálcio nas duas cinzas volantes.

Tabela 4.3 - Tabela resumo da ANOVA (grau de confiança de 95%) para comparação da concentração de cálcio na B100 e C100.

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	19548,3	1	19548,3	864,450	1,03E-07	5,98738
Dentro de grupos	135,681	6	22,6135			
Total	19683,9	7				

No pré-tratamento das cinzas volantes, à medida que a percentagem mássica de Ca(OH)_2 utilizada na mistura aumentou, os sorventes daí resultantes apresentaram uma crescente concentração de cálcio, i.e., $\text{B100/0} < \text{B90/10} < \text{B70/30}$ e $\text{C100/0} < \text{C90/10} < \text{C70/30}$. Esta tendência observada era portanto expectável. Porém, a diferença observada entre os sorventes B90/10 e B70/30 é muito superior à registada entre os sorventes C90/10 e C70/30, o que não é consistente.

Investigou-se mais aprofundadamente os valores de concentração destes metais esperados no sorvente, com base num balanço mássico aos dois componentes da mistura, i.e., cinza e Ca(OH)_2 com 53% de Ca (informação do fabricante) e não contendo Na, K e Mg. Para “anular” a eventual contribuição da água destilada usada na preparação dos sorventes, usou-se a concentração dos metais no B100/0 e C100/0, em detrimento da cinza sem qualquer pré-tratamento, i.e., B100 e C100. Os resultados encontram-se na

Tabela 4.4, onde os números a negrito correspondem a valores experimentais, e os restantes a valores que resultam de um balanço mássico.

Tabela 4.4 - Concentrações de metais expectáveis nos sorventes, calculadas por balanço mássico.

	Sódio		Potássio		Cálcio		Magnésio	
	C [mg/g]	Desvio*	C [mg/g]	Desvio*	C [mg/g]	Desvio*	C [mg/g]	Desvio*
B100/0	5,03		18,2		126		13,8	
B90/10	4,52	10%	16,3	-1,6%	166	15%	12,4	-0,7%
B70/30	3,52	7,5%	12,7	6,6%	247	4,6%	9,7	-3,2%
C100/0	4,79		16,3		217		22,1	
C90/10	4,31	-1,5%	14,7	-16%	248	2,4%	19,9	-31%
C70/30	3,36	-42%	11,4	-26%	311	2,3%	15,4	-18%

* Desvio do valor obtido experimentalmente, relativamente ao valor expectável (calculado por balanço mássico)

Comparando as concentrações de cálcio esperadas com as obtidas para cada sorvente, verifica-se que são muito próximas (desvios inferiores a 5%), à exceção do B90/10. Neste sorvente o valor obtido experimentalmente é 15% inferior ao expectável. Contudo, as 4 réplicas com as quais foi calculado o valor experimental, apresentaram um valor muito próximo (coeficiente de variação igual a 0,6%).

A cinza volante “C” tem uma concentração de cálcio superior à cinza “B” por isso, à partida, a primeira poderá apresentar melhores condições de reatividade com o SO₂.

Relativamente ao Mg, as concentrações obtidas aproximam-se bastantes das previstas no caso das cinzas volantes “B”, onde os desvios são inferiores a 5%. No que diz respeito às cinzas “C”, os valores das concentrações de Mg obtidas experimentalmente são superiores às expectáveis, apresentando desvios elevados (31% para o C90/10 e 18% para o C70/30). Isto pode dever-se ao facto de as 4 réplicas usadas no cálculo do valor médio experimental, não apresentarem valores semelhantes entre si.

Analisando as concentrações de Na previstas com as obtidas experimentalmente para cada sorvente, observa-se que são díspares (desvios elevados), excluindo o sorvente C90/10, que apresenta um desvio de 1,5%. As concentrações expectáveis deste metal nos sorventes B90/10 e B70/30 são superiores às obtidas, observando-se o oposto com o sorvente C70/30.

As concentrações de K obtidas experimentalmente não são próximas das esperadas, com exceção do sorvente B90/10. Apesar de não apresentar um desvio muito elevado (6,6%), a concentração expectável em K do sorvente B70/30 é superior à experimental. No caso dos sorventes C90/10 e C70/30 ocorre o oposto e os desvios são superiores (16% para o C90/10 e 26% para o C70/30). Uma possível justificação para este resultado poderá residir no facto das

intensidades lidas nas 4 réplicas dos sorventes não apresentarem valores semelhantes entre si, facto que era espectável se o procedimento laboratorial tivesse livre de erros.

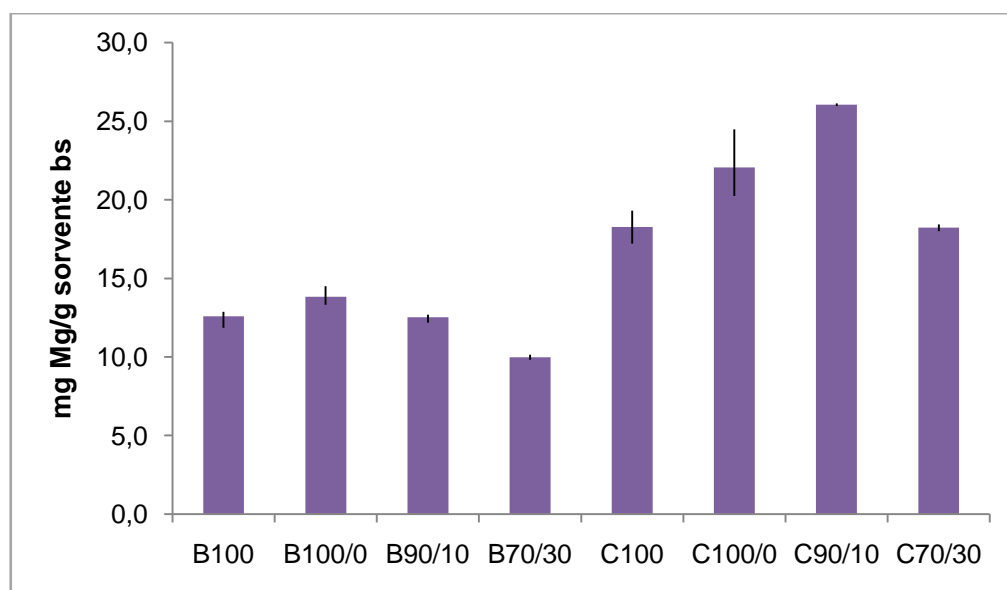


Figura 4.11 - Concentração de Mg nos sorventes utilizados nos ensaios de dessulfurização.

Relativamente ao Mg, é a cinza volante “C” que ostenta concentrações superiores à cinza “B”, o que se comprova por uma ANOVA (vide Tabela 4.5), na qual se registam diferenças significativas entre as duas amostras em termos da concentração de Mg.

Tabela 4.5 - Tabela resumo da ANOVA (grau de confiança de 95%) para comparação da concentração de magnésio na B100 e C100.

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico
Entre grupos	64,7256	1	64,7256	132,481	2,58E-05	5,98738
Dentro de grupos	2,93140	6	0,488566			
Total	67,6570	7				

As concentrações deste metal observadas nos vários sorventes preparados com cinza “C” não são consistentes, i.e., era suposto observar-se a seguinte tendência: C100 = C100/0 > C90/10 > C70/30, devido ao efeito de diluição que terá a adição de Ca(OH)_2 na preparação dos referidos sorventes. Aliás, é a tendência que se observa nos sorventes preparados com cinza “B”: B100/0 > B90/10 > B70/30. As cinzas tal e qual (B100) apresentam uma concentração ligeiramente inferior ao sorvente B100/0, porém a diferença observada poderá estar dentro da incerteza do método adotado.

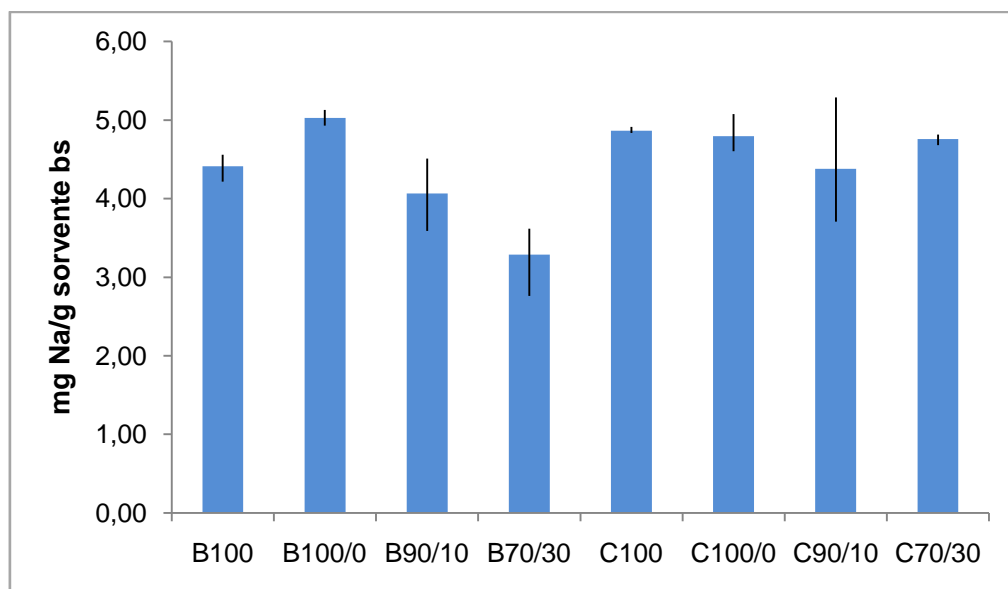


Figura 4.12 - Concentração de Na nos sorventes utilizados nos ensaios de dessulfurização.

Dos metais analisados, o Na é aquele que apresenta menores concentrações em todos os sorventes; valores que variam de 3,46 a 5,03mg Na/ g sólido. Neste caso, a única tendência que é visível comparando os sorventes preparados com as duas cinzas volantes (“B” e “C”), é o decréscimo deste metal de 100/0 para 90/10. Em termos médios, são os sorventes com cinzas volantes “C” que apresentam concentrações de sódio mais elevadas.

Comparando a concentração do metal em análise nas duas cinzas “B” e “C” (sem qualquer pré-tratamento), verifica-se que não existem diferenças significativas entre elas (vide Tabela 4.6).

Tabela 4.6 - Tabela resumo da ANOVA (grau de confiança de 95%) para comparação da concentração de sódio na B100 e C100.

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico
Entre grupos	0,409738	1	0,409738	28,9041	0,001702	5,98738
Dentro de grupos	0,085055	6	0,014176			
Total	0,494793	7				

No que toca ao K, observa-se um decréscimo deste desde o sorvente B100 até ao B70/30, o que era esperado pelo motivo previamente apresentado aquando a discussão das concentrações do Mg e do Na. Nos sorventes preparados com cinza “C”, o C100 destaca-se bastante dos restantes pelo seu valor elevado de K (29,8mg K/g sorvente), o que se considera um resultado inconsistente. A diferença observada entre o sorvente C100 e C100/0 não faz

sentido, e atendendo às concentrações de K nos sorventes C90/10 e C70/30, suspeita-se que a concentração daquele metal no C100 está sobrestimando.

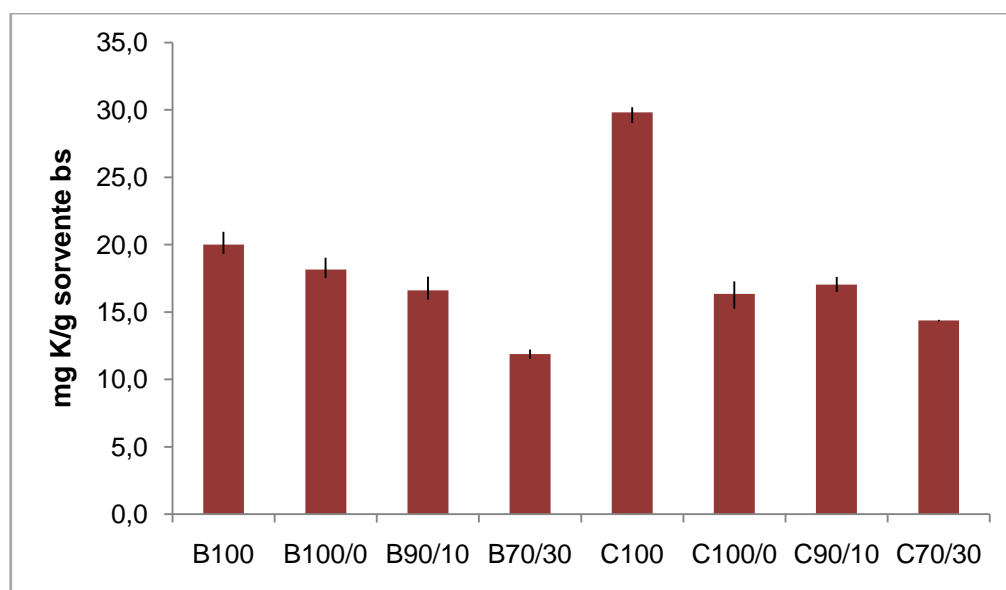


Figura 4.13 - Concentração de K nos sorventes utilizados nos ensaios de dessulfurização.

Em termos médios, são os sorventes preparados com cinza volante “C” os que apresentam os quatro metais analisados em maior concentração. Todavia, em termos gerais, o metal analisado mais abundante nos sorventes preparados é o Ca, seguido do K, Mg e finalmente o Na.

4.3.2 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA POR DRX

Neste subcapítulo são apresentados os resultados da caracterização mineralógica, por difração por raios-X (DRX), de: todos os sorventes em pó antes de serem usados nos ensaios de dessulfurização bem como o granulado C90/10_G. Foi caracterizada apenas um dos sorventes após utilização nos ensaios de dessulfurização, C90/10 Des., porque foi aquele que, como será oportunamente apresentado na secção 4.2, apresentou melhor desempenho na remoção de SO₂. Esta caracterização foi realizada por um laboratório externo.

A técnica de DRX permite a identificação dos minerais na forma cristalina e não é quantitativa, pelo que se avaliou qualitativamente (M – muito; m – médio; p – pouco) e de forma relativa as várias espécies encontradas nas amostras analisadas. Os espectros obtidos nesta análise podem ser visualizados no Anexo D, e a Tabela 4.7 resume a informação obtida nesses espectros.

Tabela 4.7 - Abundância relativa das várias espécies de minerais identificadas por DRX nos sorventes.

	B100	B100/0	B90/10	B70/30	C100	C100/0	C90/10	C90/10_G	C90/10 Des.	C70/30
Calcite, syn - CaCO ₃	p	m	m	m	M	M	M	M	M	M
Vaterite - CaCO ₃	---	---	---	---	---	---	m	---	---	---
Quartz, syn - SiO ₂	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
Stishovite - SiO ₂	---	---	p	---	---	---	---	---	---	---
Portlandite, syn - Ca(OH) ₂	---	---	p	M	---	m	m	m	m	M
Katoite, Si-rich - Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄)(OH) ₈	---	p	p	p	p	p	p	p	p	p
Lime, syn - CaO	p	---	---	---	m	---	---	---	---	---
Anhydrite, syn - CaSO ₄	p	---	---	---	p	---	---	---	---	---
Gypsum - CaSO ₄ ·2H ₂ O	---	p	---	---	---	---	---	---	---	---
Albite, ordered - NaAlSi ₃ O ₈	---	---	---	p	p	---	---	---	p	---
Kaolinite 1A - Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	---	---	p	p	---	---	---	---	---	---
Illite-2M1 [NR] - (K,H ₃ O)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	---	---	---	---	---	p	---	---	---	p
Microcline, intermediate - KAlSi ₃ O ₈	m	p	p	p	---	p	p	p	p	p
Sjoegrenite - (Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ (H ₂ O) _{4,5})0.25	---	---	---	p	---	p	p	p	p	p
Halite, syn - NaCl	---	---	---	---	p	---	---	---	---	---
Sylvite, syn - KCl	p	---	---	---	m	m	---	p	---	p
Koninckite - Fe ⁺³ PO ₄ ·3H ₂ O	---	---	p	p	---	---	---	---	---	---
Dolomite - CaMg(CO ₃) ₂	---	---	p	---	---	---	---	---	---	---
Pyroaurite - (Fe ₂ Mg ₆ (OH) ₁₆ CO ₃ (H ₂ O) _{4,5})0.375	---	---	p	---	---	---	---	---	---	---

Legenda: M – muito; m – médio; p – pouco

A maior parte destes minerais ou fases identificados nesta análise, encontram-se em Vassilev *et al.* (2013(a)), resumidos numa tabela que apresenta a composição de cinzas de biomassa encontrada em vários estudos já realizados. São exemplos de minerais: calcite (CaCO₃), quartzo (SiO₂), Ca(OH)₂, CaO, CaSO₄, CaSO₄·2H₂O, NaAlSi₃O₈, Al₂Si₂O₅(OH)₄, KAlSi₃O₈, NaCl, KCl e CaMg(CO₃)₂.

Analisando os dados da Tabela 4.7 verifica-se que todos os sorventes apresentam elevadas quantidades de SiO₂ em forma de quartzo. Vassilev *et al.* (2010) trabalharam com cinzas volantes de carvão, e estas, na sua maioria, possuem maiores quantidades de SiO₂ do que as cinzas “B” e “C” deste trabalho.

Relativamente à calcite (syn-CaCO_3), esta está presente em todos os sorventes, no entanto nos preparados com cinzas “C” esta espécie é mais abundante. Isto deve-se ao facto da cinza “C” ser mais rica em CaCO_3 do que a cinza “B”.

Nos sorventes preparados com cinza “B” regista-se uma abundância “média” de calcite naqueles que na sua preparação foram hidratados (B100/0, B90/10 e B70/30) e uma “pequena” abundância na que não sofreu hidratação (B100). Isto significa que, durante a hidratação dos referidos sorventes formou-se syn-CaCO_3 , i.e. houve carbonatação. O outro tipo de CaCO_3 , a vaterite, apenas se encontra medianamente no C90/10.

Relativamente ao Ca(OH)_2 , é perceptível que nos sorventes constituídos apenas por cinzas volantes não hidratadas – B100 e C100 – esta espécie não foi identificada. Porém, o sorvente C100/0 apresenta uma abundância “média” de hidróxido de cálcio, muito provavelmente formado durante o processo hidrotérmico, uma vez que a amostra C100 tem CaO. Os sorventes com maiores percentagens mássicas de Ca(OH)_2 , adicionado na sua preparação, i.e. o B70/30 e o C70/30, são os que apresentam por DRX esta espécie em quantidades superiores, o que é um resultado muito consistente.

Apesar de numa “quantidade” inferior a outras espécies identificadas, o $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ foi também identificado em todos os sorventes, com exceção da B100. Esta espécie é considerada como altamente reativa ao SO_2 , tendo sido detetada a sua formação (e do CaCO_3) em processos de preparação de sorventes a partir de cinzas volantes de carvão com Ca(OH)_2 (Fernández *et al.*, 1997). Assim, no caso da cinza “B”, a referida espécie reativa ao SO_2 pode ter sido formada durante a etapa de pré-tratamento para produção dos sorventes B100/0, B90/10 e B70/30. No caso da cinza “C”, o $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ está presente em todos os sorventes, incluindo na cinza original.

O óxido de cálcio (CaO) foi identificado apenas nas cinzas não sujeitas a qualquer pré-tratamento, i.e. B100 e C100, sendo mais abundante na cinza “C”. Este resultado é consistente, pois com a adição de água às cinzas, na etapa de pré-tratamento, o CaO reage, não sendo por isso identificado nos sorventes que daí resultam.

Foi identificado sulfato de cálcio não hidratado (syn-CaSO_4) nas cinzas B100 e C100, mas só o sorvente B100/0 foi detetado $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o que deve ter sido formado durante a etapa de preparação deste sorvente, ou seja, na hidratação da cinza “B”.

O facto de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ e $(\text{Fe}_2\text{Mg}_6(\text{OH})_{16}\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{4.5})_{0.375}$ apenas se encontrarem no sorvente B90/10 leva a crer que é a proporção (wt %) de cinzas volante e Ca(OH)_2 que é propícia à formação destas espécies.

No que se refere aos sorventes preparados com cinza “C”, as espécies (K,H₃O)Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂, intermediate - KAlSi₃O₈ e (Mg₆Fe₂(OH)₁₆CO₃(H₂O)_{4.5})_{0.25} não se encontram em C100, entendendo-se por isso que necessitam do processo de hidratação para se formarem. Relativamente aos sorventes de cinza “B” o KAlSi₃O₈ encontra-se em maior “quantidade” em B100 do que nas amostras hidratadas, pelo que deve ter reagido parcialmente durante a etapa de pré-tratamento para produção dos sorventes.

Comparando o sorvente C90/10 e C90/10_G observa-se que as espécies identificadas em ambos são as praticamente as mesmas (à exceção do CaCO₃), e com abundância semelhante. Este resultado era expectável, atendendo a que o que difere entre estes dois sorventes é distribuição granulométrica.

Comparando o C70/30 com o sorvente C90/10, verifica-se que são muito parecidos no que diz respeito aos compostos presentes em ambos: os presentes maioritariamente são a calcite (syn-CaCO₃) e o quartzo (syn-SiO₂), seguindo-se a portlandite (syn-Ca(OH)₂) (que se apresenta em maior quantidade no C70/30). Relativamente aos restantes elementos, o C70/30 tem na sua constituição sylvite (syn-KCl) e (K,H₃O)Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ ao contrário de C90/10; porém, este último apresenta Vaterite - CaCO₃ e o C70/30 não.

Não se registam diferenças notórias no tipo de espécies minerais presentes no sorvente C90/10 antes e após a etapa de dessulfurização.

Em suma, pode afirmar-se que os sorventes preparados com cinzas “B” e “C” apresentam espécies minerais diferentes. Originalmente ambas as cinzas têm uma composição mineralógica distinta, o que influenciou naturalmente a composição dos sorventes preparados a partir delas.

4.3.3 VALOR NEUTRALIZANTE

Os resultados médios do valor neutralizante (VN) obtidos na caracterização dos sorventes, encontram-se na Figura 4.14 para os sorventes preparados com cinza “B” e na Figura 4.15 para os sorventes preparados com cinza “C”. Em ambas as figuras encontra-se também representado o VN determinado para o sólido Ca(OH)₂.

O VN é uma medida da quantidade de bases presentes numa amostra. Então, para um sorvente que passou pelo processo de dessulfurização, e adsorveu SO₂, prevê-se uma diminuição do seu VN, visto que aquele gás é ácido.

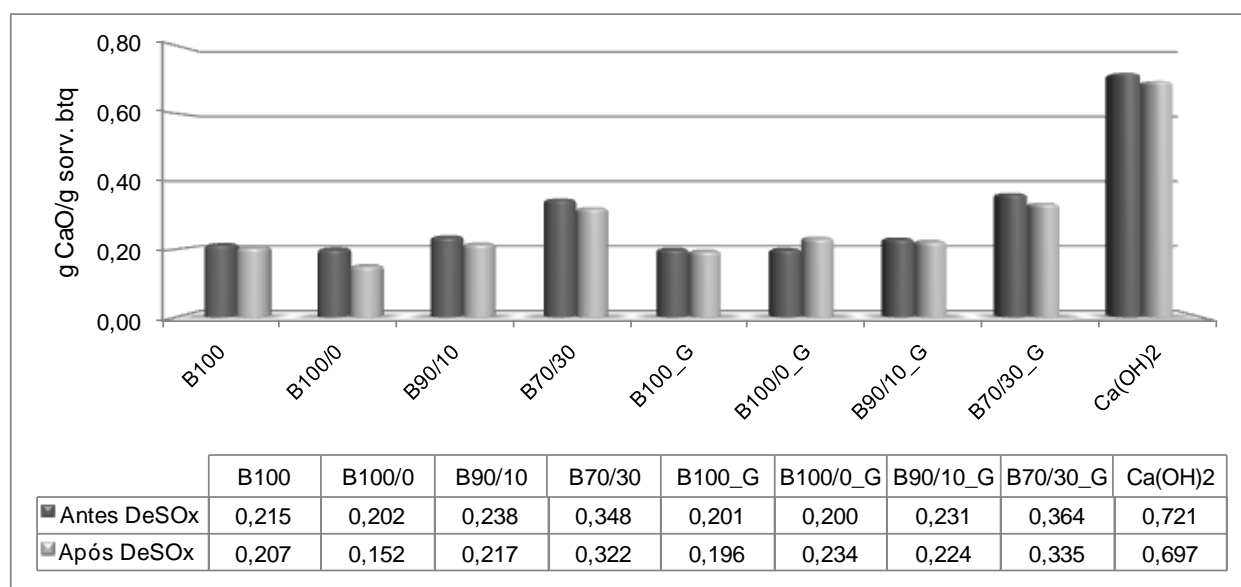


Figura 4.14 - VN, antes e após ensaios de dessulfurização, dos sorventes preparados com cinzas volantes “B” e para o Ca(OH)_2 .

Os VN dos sorventes de cinzas volantes “B” diminuem com a sua utilização nos ensaios de dessulfurização, sendo que o maior decréscimo acontece no B100/0 e B100/0_G apresenta uma variação inversa ao esperado. As diferenças observadas entre o “antes” e o “após” dessulfurização são consideradas significativas numa ANOVA (1 fator); dá-se como exemplo a análise feita aos resultados do sorvente B100, cujo resumo é apresentado na Tabela 4.8. Nesta tabela pode confirmar-se que o valor do F é superior ao valor crítico, logo existem diferenças significativas entre as duas amostras.

Tabela 4.8 - Tabela resumo da ANOVA (grau de confiança de 95%) para comparação do VN do sorvente B100 antes e após utilização num ensaio de dessulfurização.

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico
Entre grupos	0,00296	1	0,00296	49,154	0,00596	10,128
Dentro de grupos	0,00018	3	6,02E-05			
Total	0,00314	4				

De entre todos os sorventes “B”, o B70/30 e o B70/30_G são os que possuem maior VN tanto antes como após a dessulfurização. Estes são os sorventes com maior percentagem mássica de Ca(OH)_2 usada na sua preparação.

Dos sorventes estudados, o sólido Ca(OH)₂ é o que possui o maior VN, o que não é um resultado surpreendente, visto que se trata de uma base.

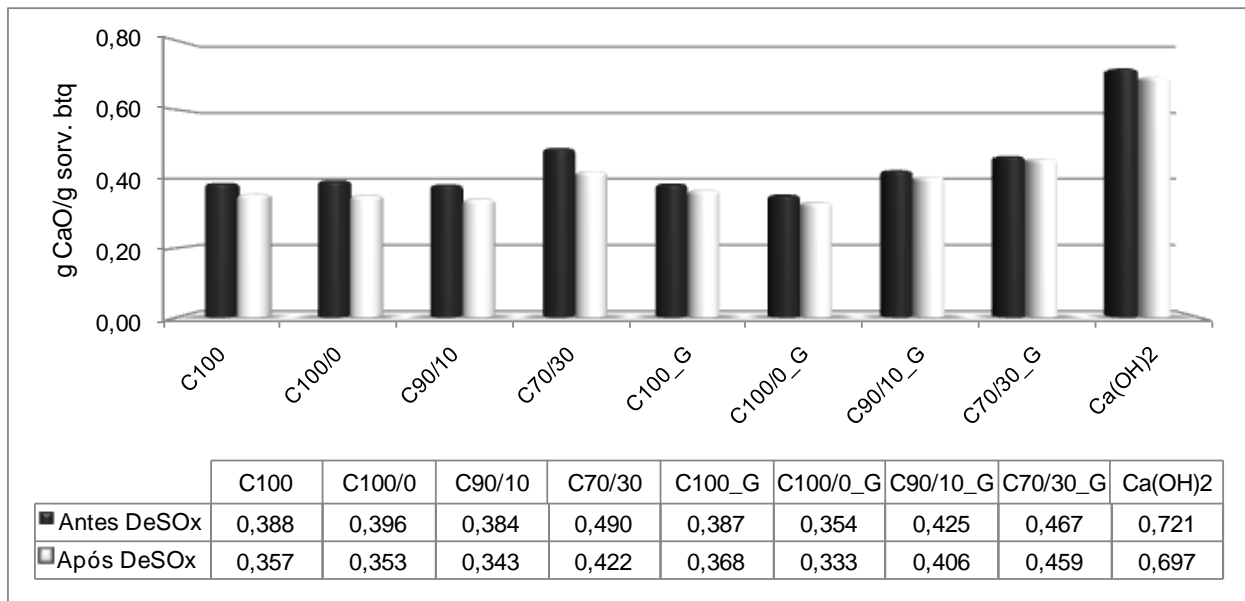


Figura 4.15 - VN, antes e após ensaios de dessulfurização, dos sorventes preparados com cinzas volantes “C” e para o Ca(OH)₂.

Nos sorventes “C” assiste-se à diminuição dos respectivos VN devido à sua utilização nos ensaios de dessulfurização. Neste tipo de sorventes, também são as amostras 70/30 em pó e granulada que expõem os maiores VN; a B70/30 exhibe tanto o maior VN inicial como a maior diferença entre o VN final e o inicial (0,068 g CaO/g amostra).

Mais uma vez, o VN do Ca(OH)₂ é superior a qualquer um dos sorventes preparados com cinza “C”.

A Figura 4.16 resume os VN do sorvente C90/10 usado nos ensaios de dessulfurização, para testar o efeito da concentração de SO₂ no gás e da temperatura, no desempenho do mesmo.

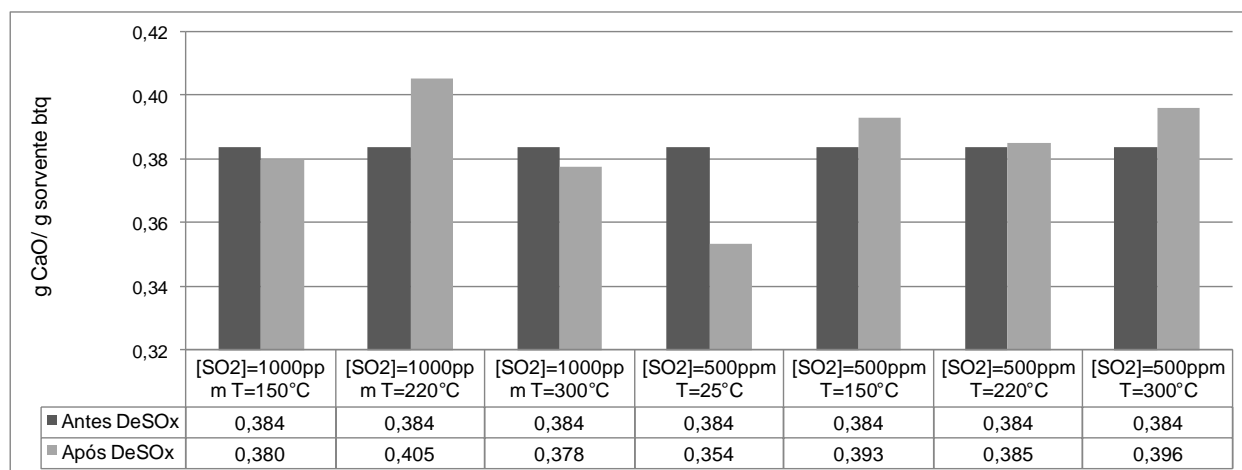


Figura 4.16 - VN do sorvente C90/10 em diferentes condições operatórias nos ensaios de dessulfurização.

Na análise da Figura 4.16 identificam-se três ensaios onde o VN dos sorventes aumentou. Estes resultados são inconsistentes, face ao exposto anteriormente.

Nos casos em que se observam decréscimos do VN, o maior (0,03 g CaO/g sorvente btq) ocorreu quando o gás de alimentação era constituído por 500ppm de SO₂ e à temperatura ambiente.

4.3.4 PH

Nas Figura 4.17, Figura 4.18 e Figura 4.19 são apresentados os resultados (médios) do pH dos sorventes antes e após os ensaios de dessulfurização. Espera-se que o sorvente após dessulfurização, e caso tenha adsorvido SO₂, possua um pH menor do que o pré dessulfurização pela mesma razão referida no VN.

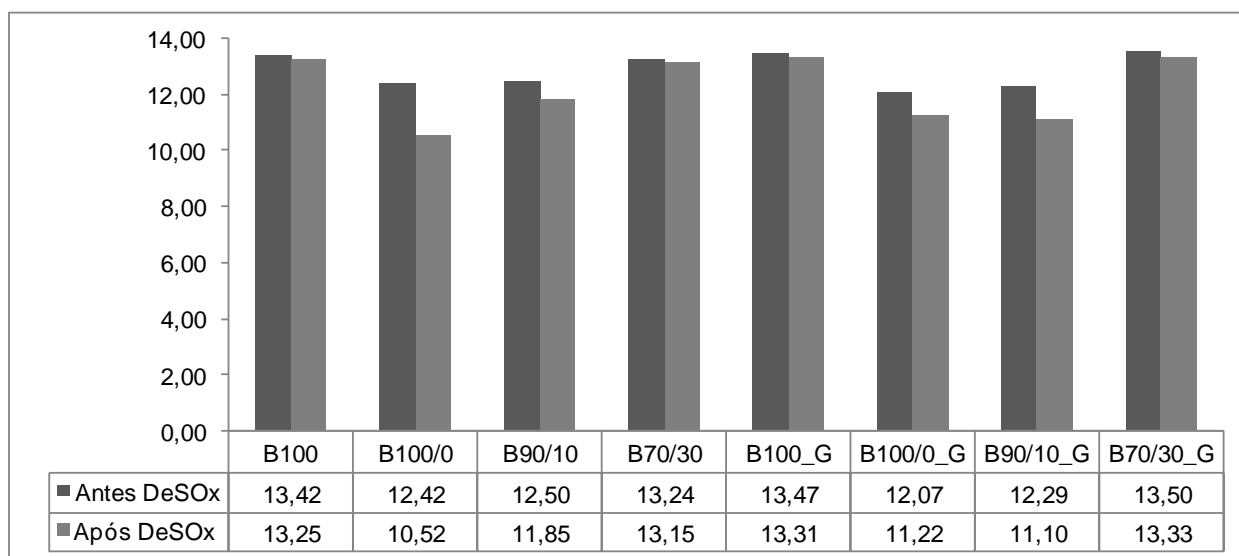


Figura 4.17 - Valores de pH obtidos para os sorventes com cinzas volantes “B”.

Na Figura 4.17 observa-se uma diminuição do pH em todos os sorventes, sendo que o decréscimo mais acentuado (1,90) acontece no B100/0, seguido do B90/10_G, com uma diminuição de 1,19. Nos restantes sorventes não se nota uma diminuição de pH assim tão acentuada. O sorvente B70/30_G é aquele com maiores valores de pH tanto inicial como final.

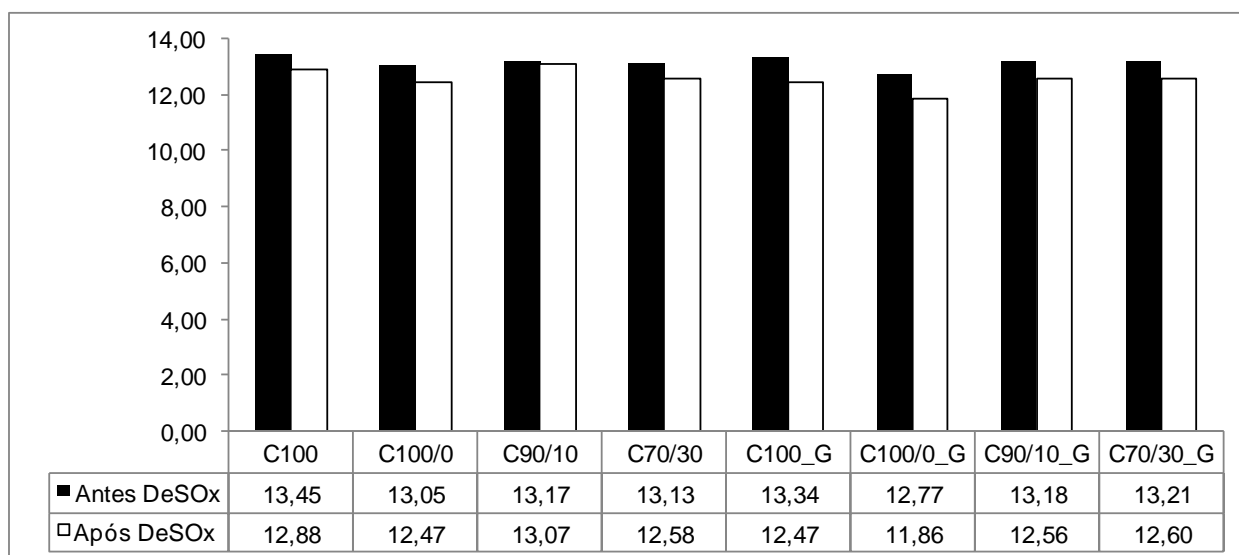


Figura 4.18 - Valores de pH obtidos para os sorventes com cinzas volantes “C”.

Nos sorventes preparados com cinzas volantes “C” observa-se que o pH antes da dessulfurização é, na grande maioria, superior ao observado nos sorventes “B”. Nestes

sorventes (“C”) não é notável uma grande diminuição do pH; a diminuição não chega à unidade em nenhum dos casos.

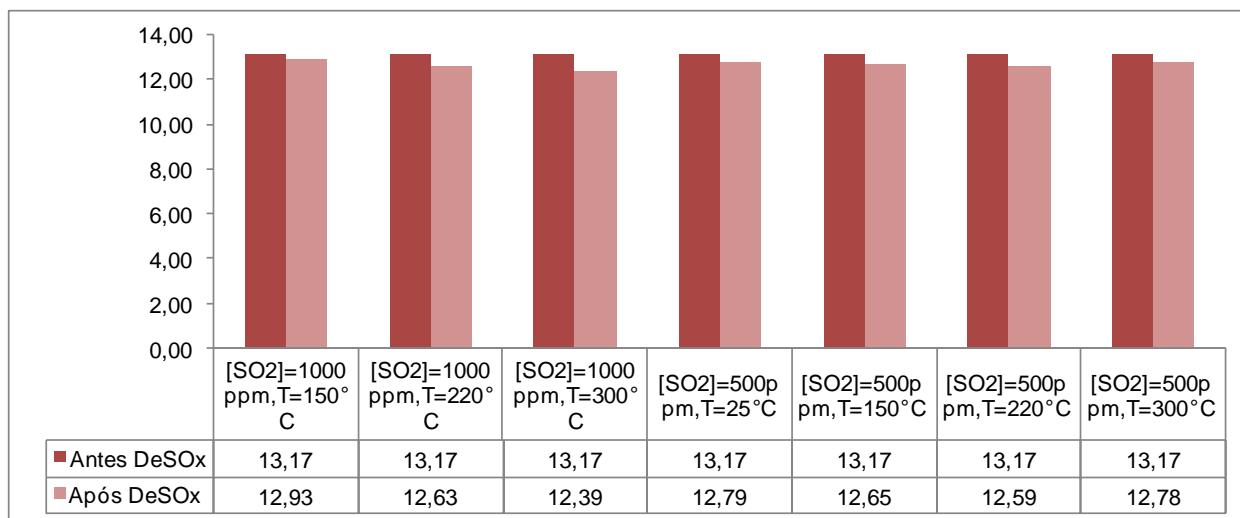


Figura 4.19 - Valores de pH obtidos para o melhor sorvente (C90/10) nas diferentes condições testadas.

Nos ensaios de dessulfurização realizados com o melhor sorvente (C90/10) também se nota a diminuição do pH pela sua utilização nos vários ensaios de dessulfurização, mas um decréscimo não muito acentuado. A maior diferença registou-se no ensaio realizado com 1000ppm de SO₂ a 300° C.

Resumindo, verifica-se que os valores de pH são elevados (na gama básica), porque, de facto uma das características que é reconhecida para as cinzas resultantes da queima de biomassa é que apresentam, geralmente, um pH alcalino entre 9 e 13 (Emilsson, 2006). Além disso, na preparação dos sorventes foi utilizada uma base (Ca(OH)₂). Naturalmente que um solvente adequado à captura de uma espécie ácida, como é o caso do SO₂, terá que ser constituído por espécies de natureza alcalina.

Para verificar se os vários resultados obtidos faziam sentido entre si, ou seja, se seguiam a mesma tendência, construíram-se a Figura 4.20, para os sorventes “B”, e Figura 4.21 para os sorventes “C”. Nestas figuras podem ser comparados os valores de g SO₂/ g sorvente e as variações (diferenças) do pH e do VN.

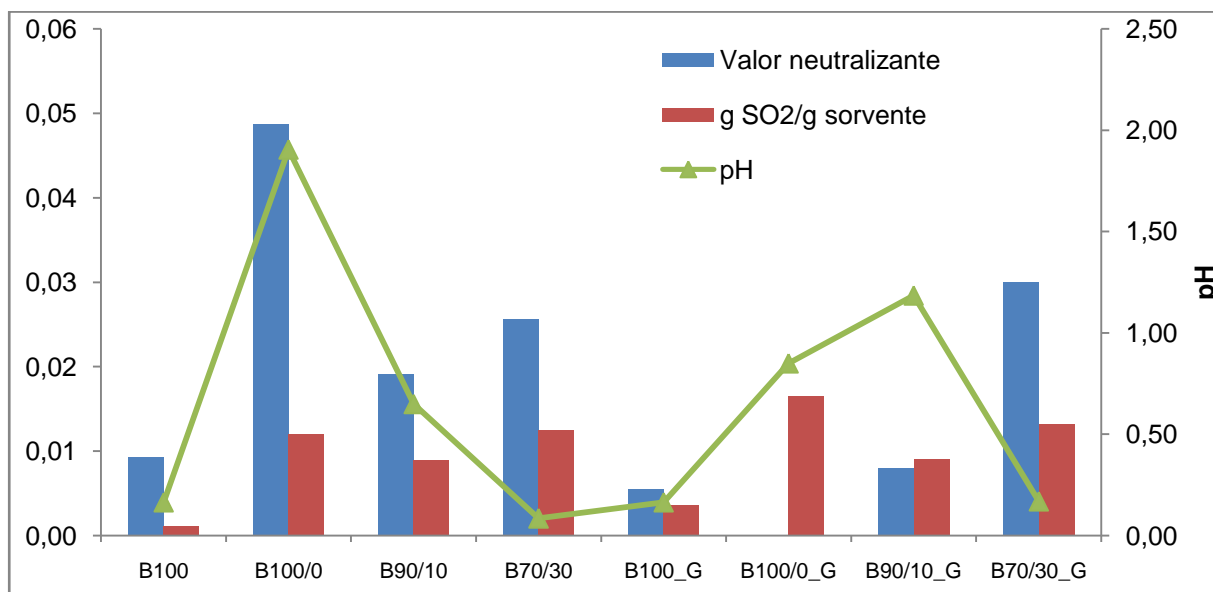


Figura 4.20 - Relação entre os dados de VN, pH e g SO₂ capturado/g sorvente usado em cada ensaio nos sorventes “B”.

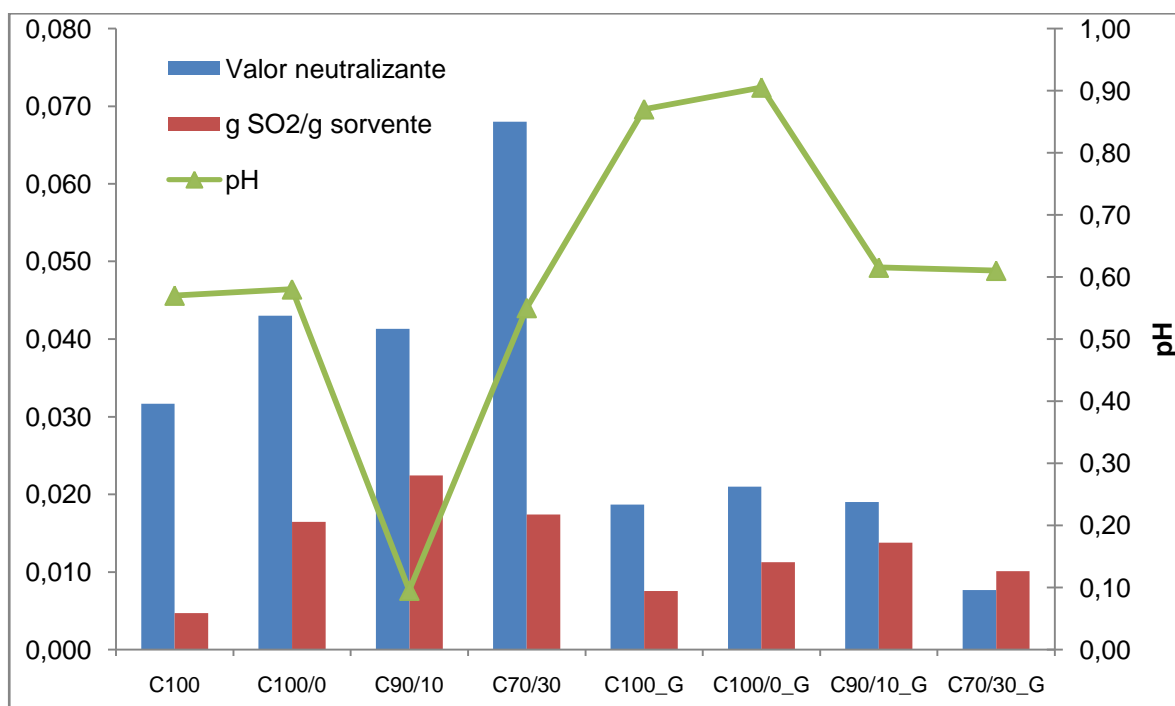


Figura 4.21 - Relação entre os dados de VN, pH e g SO₂ capturado/g sorvente usado em cada ensaio nos sorventes “C”.

Observando as duas figuras anteriores é perceptível que os dados não são coerentes entre si, isto é, não seguem uma tendência de crescimento ou decréscimo em comum. Portanto, o VN

até pode ser um parâmetro que traduz qualitativamente os resultados dos ensaios de dessulfurização, já que confirma que o VN dos sorventes finais é inferior ao VN dos iniciais na maioria dos ensaios, mas não é uma metodologia fidedigna em termos quantitativos. O mesmo pode ser dito relativamente ao pH.

4.4 CONCLUSÕES

Este estudo mostrou que todos os sorventes preparados com cinzas volantes “B” e “C” com ou sem adição de Ca(OH)_2 têm capacidade para adsorver o SO_2 assim como o próprio Ca(OH)_2 .

Dos quatro metais analisados em cada sorvente (Ca, K, Na e Mg) é o Ca aquele que está presente em maiores quantidades em todos os sorventes e o Na o elemento minoritário. Mais ainda, são as amostras com cinzas volantes “C” aquelas que apresentam quantidades de Ca mais elevadas comparativamente aos sorventes com cinzas volantes “B”.

Nos ensaios de dessulfurização, os sorventes que passaram pelo processo de hidratação conseguem melhores eficiências de remoção de SO_2 . Foram os adsorventes com cinzas volantes “C” aqueles com superior reatividade para com o SO_2 , sendo o C90/10 aquele que sobressaiu em termos de massa de SO_2 capturada nas condições de ensaio de 1000ppm de SO_2 e $T=25^\circ\text{C}$. Por ser o melhor, este sorvente foi submetido a mais testes, a outras condições de ensaio, e aquelas onde a massa de SO_2 capturado se destacou foram a 1000ppm de SO_2 e $T=300^\circ\text{C}$ e 500ppm de SO_2 e $T=300^\circ\text{C}$; no entanto, estes resultados não são coerentes já que os processos de adsorção são exotérmicos.

As amostras constituídas por cinzas volantes e Ca(OH)_2 na sua constituição, isto é, as 70/30 e 90/10 apresentam uma maior reatividade com o SO_2 do que os seus subprodutos (cinzas volantes e Ca(OH)_2 sozinhos).

Os valores neutralizantes (VN) obtidos para os sorventes antes e depois de serem testados às condições de ensaio de 1000ppm de SO_2 e $T=25^\circ\text{C}$ decrescem em todas os sorventes, com exceção da B100/0_G. São os sorventes constituídos por cinzas volantes “C” os responsáveis pelos VN mais elevados, tanto inicial como final. Os VN do sorvente com melhor desempenho na remoção de SO_2 (C90/10) quando testado a outras condições não apresenta diferenças de VN significativas, uma vez que só há decréscimo do VN inicial para o final nos sorventes testados nas seguintes condições: 1000ppm de SO_2 e $T=150^\circ\text{C}$, 1000ppm de SO_2 e $T=300^\circ\text{C}$ e 500ppm de SO_2 e $T=25^\circ\text{C}$.

Relativamente ao pH, cujo procedimento foi realizado nos sorventes antes e após os testes de dessulfurização, é sempre alcalino e decresce do sorvente pré ensaio de dessulfurização para o pós.

Neste estudo, não se denota qualquer relação entre os VN, o pH e as massas SO₂ capturado/por massa de sorvente.

Relativamente aos elementos minerais presentes nos sorventes preparados com as cinzas “B” e “C” pode afirmar-se que são diferentes de uma para a outra, já que as cinzas originais têm uma composição mineralógica distinta. No entanto, todos os sorventes apresentam elevadas quantidades de SiO₂, que com a adição do Ca(OH)₂ e água levam à ocorrência de reações pozolânicas que são a razão para a melhoria na reactividade dos sólidos com o SO₂ (Fernández *et al.*, 1997). No que diz respeito ao sorvente com melhor capacidade de adsorção, o C90/10, a análise por DRX efetuada antes e depois deste ser testado no reator de leito fixo referiu que os elementos syn-SiO₂, syn-CaCO₃ e syn-Ca(OH)₂ se destacaram por estarem presentes em quantidades superiores nas 2 amostras, ou seja, não é através desta análise que se entende porque motivo o C90/10 é o sorvente com um melhor desempenho.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os sorventes de cinzas volantes de biomassa tornam-se mais reactivos com o SO_2 , um poluente atmosférico perigoso tanto para os humanos como para os ecossistemas, quando são aditivados com Ca(OH)_2 e passam por um processo de hidratação a 90°C durante 6h com agitação contínua. Isto acontece, uma vez que as cinzas volantes possuem na sua composição SiO_2 , que com a adição de Ca(OH)_2 e água formam sólidos altamente hidratados, já que ocorre o que se chama de reação pozolânica, que são o motivo para a melhoria da reatividade destes sólidos com o SO_2 (Fernández *et al.* 1997; Martinez *et al.* 1991; Davini 1996).

Todos os sorventes testados, contendo cinzas volantes, apresentam Ca, Na, K e Mg na sua composição, sendo ricos em Ca mas pobres em Na.

O sorvente com melhor desempenho testado à temperatura ambiente e com $[\text{SO}_2]=1000\text{ppm}$ no gás de alimentação foi o C90/10. Já era de esperar que o melhor sorvente fosse em pó e com Ca(OH)_2 na sua composição, uma vez que quanto menor for o tamanho das partículas, maior será a área específica e logo deverá ser mais reactivo comparativamente ao mesmo sorvente em grânulos (Mathieu *et al.*, 2013). Também já era previsto que fosse um sorvente com cinzas volantes “C”, uma vez que são estas aquelas que apresentam maiores quantidades de Ca na sua composição. Este sorvente foi testado noutras condições de temperatura e $[\text{SO}_2]$, obtendo melhores resultados na temperatura de 300°C tanto com $[\text{SO}_2]=1000\text{ppm}$ como com $[\text{SO}_2]=500\text{ppm}$.

Este sorvente foi analisado em DRX antes e depois do ensaio de dessulfurização, tendo-se obtido os mesmos elementos maioritários: quartzo (syn- SiO_2), calcite (syn- CaCO_3) e portlandite (syn- Ca(OH)_2). Nesta análise não foram detetados materiais cristalinos com SO_3 ou SO_4 .

Para trabalho futuro sugere-se a adição de CaO às cinzas volantes de biomassa em vez de Ca(OH)_2 aquando a preparação dos sorventes, já que esta alternativa se encontra descrita em alguma bibliografia. Assim, era possível comparar a reatividade com o SO_2 de sorventes preparados com cinzas volantes e Ca(OH)_2 ou CaO . Na fase de hidratação testar outras temperaturas e tempos de preparação.

Ao nível da metodologia dos ensaios à escala laboratorial, sugere-se a realização de testes noutro tipo de reator que não o RLF, como o leito fluidizado ou um leito móvel (*spray-dryer*) também para se poder comparar qual o mais eficiente, e a utilização de uma mistura gasosa com uma composição mais próxima da de um efluente gasoso real, isto é, contendo SO_2 , O_2 , CO_2 , NO e H_2O .

Devem ser realizados estudos com vista a definir o melhor destino a dar a estes sorventes depois de usados nos ensaios de dessulfurização.

Por fim, deve perspectivar-se a implementação do processo de dessulfurização, com sorventes preparados com cinza, à escala piloto e posteriormente à escala industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmaruzzaman, M. (2010). A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 327–363. doi:10.1016/j.pecs.2009.11.003
- APA. (2014). Agência Portuguesa do Ambiente. Retrieved from www.apambiente.pt
- Baltrusaitis, J., Usher, C. R., & Grassian, V. H. (2007). Reactions of sulfur dioxide on calcium carbonate single crystal and particle surfaces at the adsorbed water carbonate interface. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 9(23), 3011–24. doi:10.1039/b617697f
- Borrego, C. (1995). *Apostamentos da disciplina de Poluição Atmosférica I*. Universidade de Aveiro.
- Bueno-López, A., García-Martínez, J., García-García, A., & Linares-Solano, A. (2002). Regenerable CaO sorbents for SO₂ retention : carbonaceous versus inorganic dispersants. *Fuel* 81, 81, 305–313.
- Caputo, A. C., Palumbo, M., Pelagagge, P. M., & Scacchia, F. (2005). Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: effects of logistic variables. *Biomass and Bioenergy*, 28(1), 35–51. doi:10.1016/j.biombioe.2004.04.009
- CE. Livro Branco.Energia para o futuro: fontes de energia renováveis (1997). Retrieved from http://europa.eu/documents/comm/white_papers/pdf/com97_599_pt.pdf
- Coelho, A. (2010). *Tese de mestrado: Gestão de Cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa*. Universidade de Aveiro.
- Dahlan, I., Lee, K. T., Kamaruddin, A. H., & Mohamed, A. R. (2006). Key factor in rice husk Ash/CaO sorbent for high flue gas desulfurization activity. *Environmental Science & Technology*, 40(19), 6032–7. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17051796>
- Davini, P. (1996). Investigation of the SO₂ adsorption properties of Ca(OH)₂-fly ash systems. *Fuel*, 75(6), 713–716. doi:10.1016/0016-2361(95)00303-7

- Demirbas, A. (2005). Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31(2), 171–192. doi:10.1016/j.pecs.2005.02.002
- Emilsson, S. (2006). *International Handbook - From extraction of forest fuels to ash recycling*. (S. F. Agency, Ed.).
- Energy Outlook. (2013). The outlook for energy: a view to 2010. *ExonMobil*.
- Enersilva. (2007). *Promoção do uso da Biomassa Florestal para fins energéticos no sudoeste da Europa* (p. 44).
- Fernández, J., Renedo, J., Garea, A., Viguri, J., & Irabien, J. A. (1997). Preparation and characterization of fly ash/hydrated lime sorbents for SO₂ removal. *Powder Technology*, 94, 133–139.
- Fernández, J., & Renedo, M. J. (2003). Study of the Influence of Calcium Sulfate on Fly Ash/Ca(OH)₂ Sorbents for Flue Gas Desulfurization. *Energy & Fuels*, (17), 1330–1337.
- García-Martínez, J., Bueno-López, A., García-García, A., & Linares-Solano, A. (2002). SO₂ retention at low temperatures by Ca(OH)₂-derived CaO: a model for CaO regeneration. *Fuel* 81, 305–313.
- Garea, A., Fernández, J., Viguri, J. R., Ortiz, M. I., Fernández, J., Renedo, M. J., & Irabien, J. A. (1997). Fly-ash/calcium hydroxide mixtures for SO₂ removal: structural properties and maximum yield. *Chemical Engineering Journal*, 66, 171–179.
- Ishizuka, T., Tsuchiai, H., Murayama, T., Tanaka, T., & Hattori, H. (2000). Preparation of Active Absorbent for Dry-Type Flue Gas Desulfurization from Calcium Oxide, Coal Fly Ash, and Gypsum. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(5), 1390–1396. doi:10.1021/ie990699l
- Ishizuka, T., Yamamoto, T., & Murayama, T. (2001). Effect of calcium sulfate addition on the activity of the absorbent for dry flue gas desulfurization. *Energy & Fuels*, (13), 438–443. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef000186n>

- Iyer, R. ., & Scott, J. . (2001). Power station fly ash — a review of value-added utilization outside of the construction industry. *Resources, Conservation and Recycling*, 31(3), 217–228. doi:10.1016/S0921-3449(00)00084-7
- Jarusiripot, C. (2014). Removal of Reactive Dye by Adsorption over Chemical Pretreatment Coal based Bottom Ash. *Procedia Chemistry*, 9, 121–130. doi:10.1016/j.proche.2014.05.015
- Jaworek, A., Czech, T., Sobczyk, A. T., & Krupa, A. (2013). Properties of biomass vs. coal fly ashes deposited in electrostatic precipitator. *Journal of Electrostatics*, 71(2), 165–175. doi:10.1016/j.elstat.2013.01.009
- Kang, S. K., Jeong, S. M., & Kim, S. D. (2000). Quantitative X-ray Diffraction Analysis for Sulfation of Limestone in Flue Gas Desulfurization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(7), 2496–2504. doi:10.1021/ie990749m
- Karatepe, N., Ersoy-Mericboyu, A., Demirler, U., & Kucukbayrak, S. (1998). Determination of the reactivity of Ca(OH)_2 - fly ash sorbents for SO_2 removal from flue gases. *Thermochimica Acta*, 319, 171–176.
- Khan, A. A., de Jong, W., Jansens, P. J., & Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90(1), 21–50. doi:10.1016/j.fuproc.2008.07.012
- Khan, W. Z., & Gibbs, B. M. (1997). Reduction of SO_2 emissions from a fluidized bed under staged combustion by fine limestone. *Environmental International*, 23(2), 227–236.
- Kikuchi, R. (1999). Application of coal ash to environmental improvement: transformation into zeolite, potassium fertilizer, and FGD absorbent. *Resources, Conservation and Recycling*, 27, 333–346. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344999000300>
- Lee, K. T., Mohamed, a. R., Bhatia, S., & Chu, K. H. (2005). Removal of sulfur dioxide by fly ash/ CaO/CaSO_4 sorbents. *Chemical Engineering Journal*, 114(1-3), 171–177. doi:10.1016/j.cej.2005.08.020

- Lin, R.-B., Shih, S.-M., & Liu, C.-F. (2003). Structural Properties and Reactivities of Ca(OH)₂/Fly Ash Sorbents for Flue Gas Desulfurization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(7), 1350–1356. doi:10.1021/ie020289o
- Lind, T., Valmari, T., Kauppinen, E., Nilsson, K., Sfiris, G., & Maenhaut, W. (2000). ASH FORMATION MECHANISMS DURING COMBUSTION OF WOOD IN CIRCULATING FLUIDIZED BEDS. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28, 2287–2295.
- Llorente, M., & Garcia, J. (2006). Concentration of elements in woody and herbaceous biomass as a function of the dry ashing temperature. *Fuel*, 85(9), 1273–1279. doi:10.1016/j.fuel.2005.11.007
- Martinez, J. C., Izquierdo, J. F., Cunill, F., & Tejero, J. (1991). Reactivation of Fly Ash and Ca(OH)₂ Mixtures for SO₂ Removal of Flue Gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(2), 2143–2147.
- Masiá, A., Buhre, B., Gupta, R., & Wall, T. (2007). Use of TMA to predict deposition behaviour of biomass fuels. *Fuel*, 86(15), 2446–2456. doi:10.1016/j.fuel.2007.01.024
- Mathieu, Y., Tzanis, L., Soulard, M., Patarin, J., Vierling, M., & Molière, M. (2013). Adsorption of SO_x by oxide materials: A review. *Fuel Processing Technology*, 114, 81–100. doi:10.1016/j.fuproc.2013.03.019
- Matos, M. A. de M. (1995). *Tese de doutoramento: Formação e redução de NO_x na combustão de coque em leito fluidizado*. Universidade de Aveiro.
- Matos, M. A. de M., & Pereira, F. J. M. a. (2007). *Apontamentos da disciplina Técnicas de Tratamento de Efluentes Gasosos (TTEG)*. Universidade de Aveiro.
- Matsushima, N., Li, Y., Nishioka, M., Sadakata, M., Qi, H., & Xu, X. (2004). Novel dry-desulfurization process using Ca(OH)₂/fly ash sorbent in a circulating fluidized bed. *Environmental Science & Technology*, 38(24), 6867–74. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15669351>
- Muñoz-Guillena, M. ., Linares-Solano, a, & Salinas-Martínez de Lecea, C. (1996). High temperature SO₂ retention by CaO. *Applied Surface Science*, 99(2), 111–117. doi:10.1016/0169-4332(95)00599-4

- Pandey, J. S., Kumar, R., & Devotta, S. (2005). Health risks of NO₂, SPM and SO₂ in Delhi (India). *Atmospheric Environment*, 39(36), 6868–6874. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.08.004
- Rémond, S., Pimienta, P., & Bentz, D. P. (2002). Effects of the incorporation of Municipal Solid Waste Incineration fly ash in cement pastes and mortars I . Experimental study. *Cement and Concrete Research*, 32, 303–311.
- Renedo, M. J., & Ferna, J. (2002). Preparation , Characterization , and Calcium Utilization of Fly Ash / Ca (OH) 2 Sorbents for Dry Desulfurization at Low Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2412–2417.
- Saidur, R., Abdelaziz, E. a., Demirbas, a., Hossain, M. S., & Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2262–2289. doi:10.1016/j.rser.2011.02.015
- Sanders, J. F., Keener, T. C., & Wang, J. (1995). Heated Fly Ash/Hydrated Lime Slurries for SO₂ Removal in Spray Dryer Absorbers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2, 302–307.
- Shi, H., & Kan, L. (2009). Characteristics of municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash–cement matrices and effect of mineral admixtures on composite system. *Construction and Building Materials*, 23(6), 2160–2166. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.12.016
- Silva, D. F. R. (2009). *Efeito do envelhecimento da biomassa sobre as características do biocombustível*. Universidade de Aveiro.
- Siriwardane, V. R. (1987). Effect of alkali and alkali halides on the interaction of SO₂ with CaO. *Colloid and Interface Science*.
- Thy, P., Jenkins, B., Grundvig, S., Shiraki, R., & Lesher, C. (2006). High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes. *Fuel*, 85(5-6), 783–795. doi:10.1016/j.fuel.2005.08.020
- Tsuchiai, H., Ishizuka, T., Nakamura, H., Ueno, T., & Hattori, H. (1996). Study of Flue Gas Desulfurization Absorbent Prepared from Coal Fly Ash : Effects of the Composition of the Absorbent on the Activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 5885(95), 2322–2326.

- Tsuchiai, H., Ishizuka, T., Ueno, T., Hattori, H., & Kita, H. (1995). Highly active absorbent for SO₂ removal prepared from coal fly ash. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 1404–1411.
- Van Thriel, C., Schäper, M., Kleinbeck, S., Kiesswetter, E., Blaszkewicz, M., Golka, K., ... Brüning, T. (2010). Sensory and pulmonary effects of acute exposure to sulfur dioxide (SO₂). *Toxicology Letters*, 196(1), 42–50. doi:10.1016/j.toxlet.2010.03.013
- Vassilev, S. V., & Braekman-danheux, C. (1999). Characterization of refuse-derived char from municipal solid waste 2 . Occurrence , abundance and source of trace elements. *Fuel Processing Technology*, 135–161.
- Vassilev, S. V., Braekman-danheux, C., & Laurent, P. (1999). Characterization of refuse-derived char from municipal solid waste 1 . Phase-mineral and chemical composition. *Fuel Processing Technology*, 95–134.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5), 913–933. doi:10.1016/j.fuel.2009.10.022
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2013a). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, 40–76. doi:10.1016/j.fuel.2012.09.041
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2013b). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potencial utilisations, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel*, 105, 19–39. doi:10.1016/j.fuel.2012.10.001
- Wu, K., Shi, H., & Guo, X. (2011). Utilization of municipal solid waste incineration fly ash for sulfoaluminate cement clinker production. *Waste Management*, 31(9-10), 2001–2008. doi:10.1016/j.wasman.2011.04.022
- Yamamoto, M., Komaki, S., Nakajima, D., Matsushima, N., Liu, D., Nishioka, M., & Sadakata, M. (2006). Enhancement of Ca(OH)₂ /Fly Ash Sorbent for the Dry-Desulfurization Process. *Energy & Fuels*, 20(5), 1901–1905. doi:10.1021/ef050438q

Sites visitados:

Kopetz H. Biomass – a burning issue 2007:52–85. Availablefrom: <http://www.refocus.net>, acedido em 15 Outubro 2014].

<http://www.apambiente.com/> , acedido em 24 Novembro 2014

ANEXO A – PROCEDIMENTOS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A1 – Gamas de padrões utilizados e respectivas curvas de calibração na determinação dos elementos químicos presentes nos sorventes: Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio.

Para a determinação dos metais, num balão de 100mL, preparou-se uma solução intermédia (mista) de Ca (20ppm), Na (10ppm), K (20ppm) e Mg (5,0ppm), cujos volumes pipetados de cada solução mãe estão presentes na tabela Anexo A1.1. De seguida, para a proporção dos padrões, num volume final também de 100mL pipetou-se da solução intermédia os volumes indicados na tabela Anexo A1.2. Perfez-se o volume dos balões de diluição, tanto para a solução intermédia como para os padrões, com solução de HNO₃ 0.15%.

Tabela A1. 1 - Concentrações e volumes a pipetar para a preparação da solução intermédia (mista).

Solução mãe	Concentrações [ppm]	Volumes pipetados [100mL]
Ca	20	2,0
Na	10	1,0
K	20	2,0
Mg	5,0	0,5

Tabela A1. 2 - Concentrações e volumes a pipetar para a preparação dos padrões.

Padrão	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6
V _{pipetar} [mL]	0	2	4	6	8	10	12
V _f [mL]=	100						
[Ca] [ppm]=	0	0,40	0,80	1,20	1,60	2,00	2,40
[Na] [ppm]=	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
[K] [ppm]=	0	0,40	0,80	1,20	1,60	2,00	2,40
[Mg] [ppm]=	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60

Cálculos:

- Cálculo para determinar a concentração dos metais nas amostras, em mg/L (Ca e Mg):

$$C = \left(\frac{\text{Abs.} - b}{d} \right) \times \text{FD}$$

Onde:

C – Concentração do metal da amostra [mg/L]

Abs. – Absorvância medida [-]

b – valor da ordenada na origem da reta de calibração [-]

d – declive da reta de calibração [-]

FD – Fator de diluição, caso se tenha diluído a amostra [x]

- Cálculo para determinar a concentração dos metais nas amostras, em mg/L (Na e K):

$$C = (a \times \text{Int.}^2 + b \times \text{Int.} + c) \times \text{FD}$$

Onde:

C – Concentração do metal da amostra [mg/L]

Int. – Intensidade medida [-]

a, b e c – Coeficientes do polinómio de calibração [-]

FD – Fator de diluição, caso se tenha diluído a amostra [x]

A2 – Curvas de calibração para a análise do Cálcio, Magnésio, Sódio e Potássio nas amostras digeridas.

De seguida, nas Tabela A2. 1 e Tabela A2. 2 são apresentadas as curvas de calibração obtidas para cada elemento químico, sendo posteriormente utilizado para obter as concentrações dos metais presentes nos sorventes.

Tabela A2. 1 - Curvas de para a análise do Cálcio e do Potássio nas amostras digeridas.

Metal	Padrões [mg/L]	Absorvância	Curvas de calibração
Cálcio	0,0	0,028	Abs.=0,082 C (mg/L)+0,026 R ² =0,997
	0,4	0,062	
	0,8	0,094	
	1,2	0,120	
	1,6	0,155	
	2,0	0,190	
	2,4	0,230	
Magnésio	0,0	0,045	Abs.=1,790 C (mg/L)+0,054 R ² =0,999
	0,1	0,236	
	0,2	0,415	
	0,3	0,596	
	0,4	0,789	
	0,5	0,942	
	0,6	1,121	

Tabela A2. 2 - Curvas de calibração para a análise do Sódio e do Potássio nas amostras digeridas.

Metal	Padrões [mg/L]	Intensidade	Curvas de calibração
Sódio	0,0	5191	Int.=-8494C(mg/L) ² +32288C(mg/L)+5502 R ² =0,998
	0,2	11959	
	0,4	17236	
	0,6	21910	
	0,8	25836	
	1,0	28602	
	1,2	32472	
Potássio	0,0	2211	Int.=-2573C(mg/L) ² +18450C(mg/L)+2842 R ² =0,997
	0,4	10762	
	0,8	16127	
	1,2	21007	
	1,6	25524	
	2,0	29114	
	2,4	32668	

ANEXO B – DETERMINAÇÃO DO VALOR NEUTRALIZANTE

(Metodologia adaptada da norma europeia EN 12945). No método B o ponto de viragem, a pH 4,8 na curva de titulação é tomado como o ponto final da titulação. Para materiais de cal carbonáceos, a diferença no consumo da solução de NaOH na contra titulação entre os pontos finais de titulação de pH 4,8 e pH 7,0 é insignificante.

Material laboratorial:

- Peneiro de 250 μm
- Medidor de pH
- Placa de aquecimento com agitação e magnete
- Exsiccador
- Estufa
- Cadinhos

Reagentes:

- Solução de ácido clorídrico (0,5 mol/L)
- Solução de hidróxido de sódio (0,25 mol/L)
- Indicador de fenolftaleína
- Solução de peróxido de hidrogénio (diluição de 1volume de peróxido de hidrogénio [$\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 30 \text{ g/100mL}$] com 4volumes de água destilada.

Procedimento experimental:

a) Preparação da amostra:

- Registrar a massa inicial da amostra
- Secar a amostra a $(105 \pm 2)^\circ \text{C}$ até se obter uma massa constante
- Registrar a massa final. Determinar o teor de humidade
- Crivar a amostra num peneiro de 250 μm
- Misturar bem e armazenar a amostra num exsiccador

b) Determinação (Método B):

i) Porção da amostra a testar:

- Num erlenmeyer de 250mL, pesar aproximadamente $0,5 \pm 0.001\text{g}$ da amostra preparada em a)

ii) Titulação:

- Lavar as paredes internas do frasco com 10mL de água
- Adicionar 35mL da solução de HCl com agitação contínua
- Aquecer para dissolver a amostra e ferver suavemente durante 10min., usando grânulos de ebulição
- Mexer continuamente e deixar arrefecer à temperatura ambiente
- Depois dilui-se com água até atingir cerca de 100mL e adicionam-se 5mL de solução de H₂O₂

NOTA – íões ferrosos em materiais de silicato de cal são oxidados por peróxido de hidrogénio a íões férricos antes da titulação, porque caso contrário os íões ferrosos iriam consumir íões de hidrogénio durante a titulação.

- Transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 200mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- Filtrar com um filtro seco para um recipiente seco, rejeitando a porção inicial.
- Pipetar uma alíquota de 100mL da solução para um copo de 250mL.
- Coloque os elétrodos do medidor de pH e um agitador
- Titular com a solução-padrão de NaOH com moderada agitação (evitar salpicos) até um pH de 4,8 permanecer estável durante 1 min. (enquanto a agitação é mantida).
- Registar o volume de NaOH gasto na titulação

ANEXO C – MEDIÇÃO DO PH

Metodologia adaptada pela ISSO 10390:2005 – SoilQuality

Material Laboratorial:

- Equipamento de agitação ou mistura
- Medidor de pH com controlo de temperatura
- Frasco de amostra, rolhado, de vidro borosilicato ou de polietileno de gargalo estreito
- Colher de medida, de pelo menos 5,0mL.

Reagentes:

- Água, com condutividade específica não superior a 0,2 mS/m a 25° C e pH superior a 5,6
- Soluções tampão para calibração do medidor de pH

Procedimento experimental:

- Tomar uma porção de amostra teste usando uma colher de medida
- Colocar a porção teste num frasco de amostra e adicionar 5 vezes o volume de água
- Agitar ou misturar a suspensão durante 60 min \pm 10 min., usando um agitador mecânico ou um misturador, e esperar pelo menos 1 h mas não mais de 3 h. Deve ser evitada a entrada de ar durante o período de repouso, após a agitação.
- Calibração do medidor de pH de acordo com as especificações do manual do fabricante, usando as soluções tampão a 20° C \pm 2° C.
- Medir o pH da suspensão imediatamente após ou enquanto está a ser agitada. A agitação deve ser tal e qual que permita uma suspensão razoavelmente homogénea das partículas, mas a entrada de ar deve ser evitada. Ler o valor de pH após atingir a estabilização do valor. Registar o valor com 2 casas decimais.

ANEXO D – ESPETROS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS SORVENTES

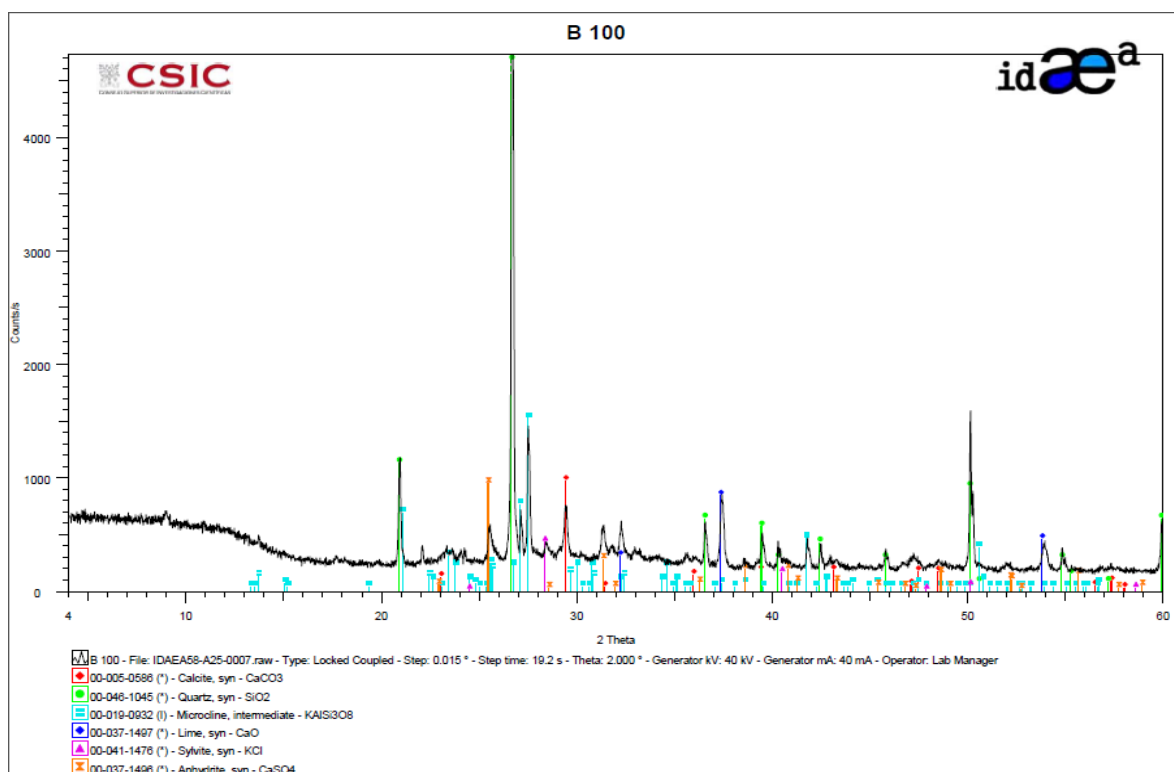


Figura D 1 - Espectro obtido da DRX do sorvente B100.

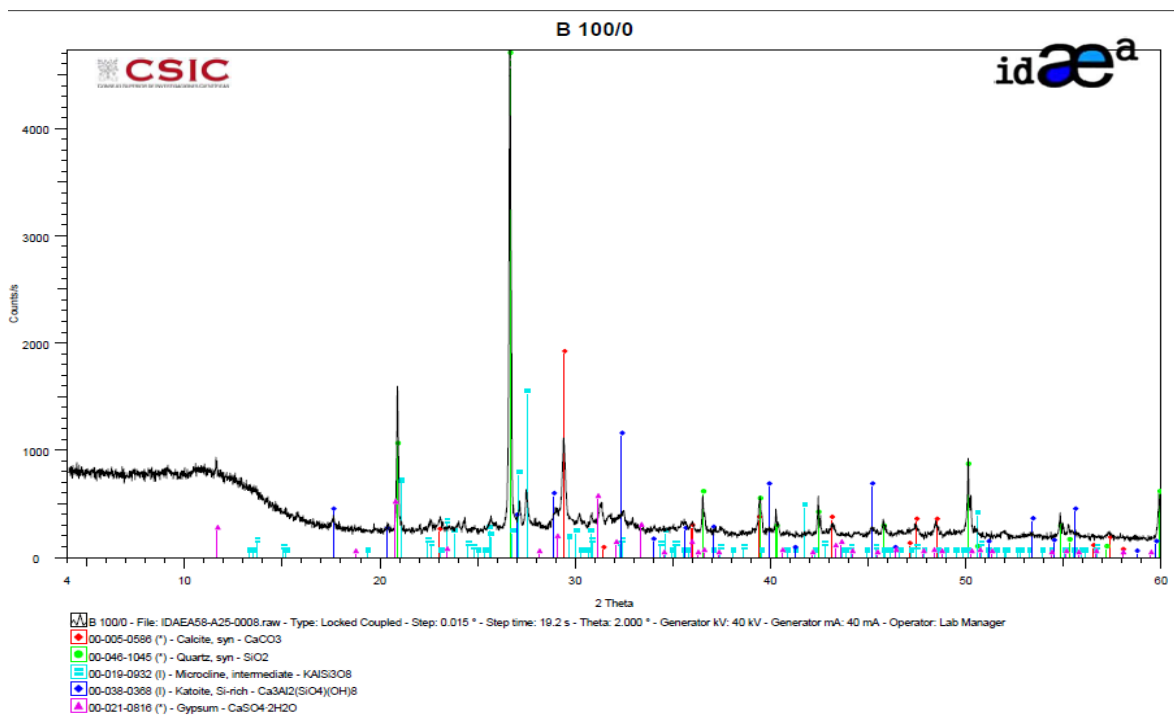


Figura D 2 - Espectro obtido da DRX do sorvente B100/0.

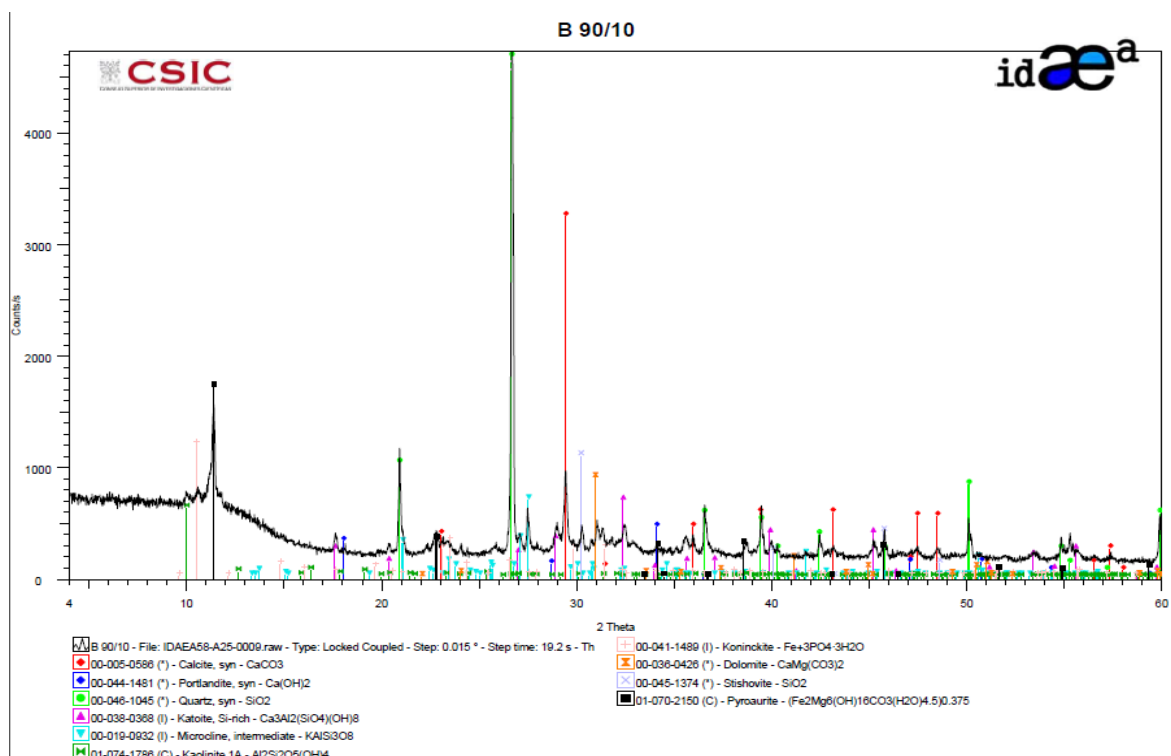


Figura D 3 - Espetro obtido da DRX do sorvente B90/10.

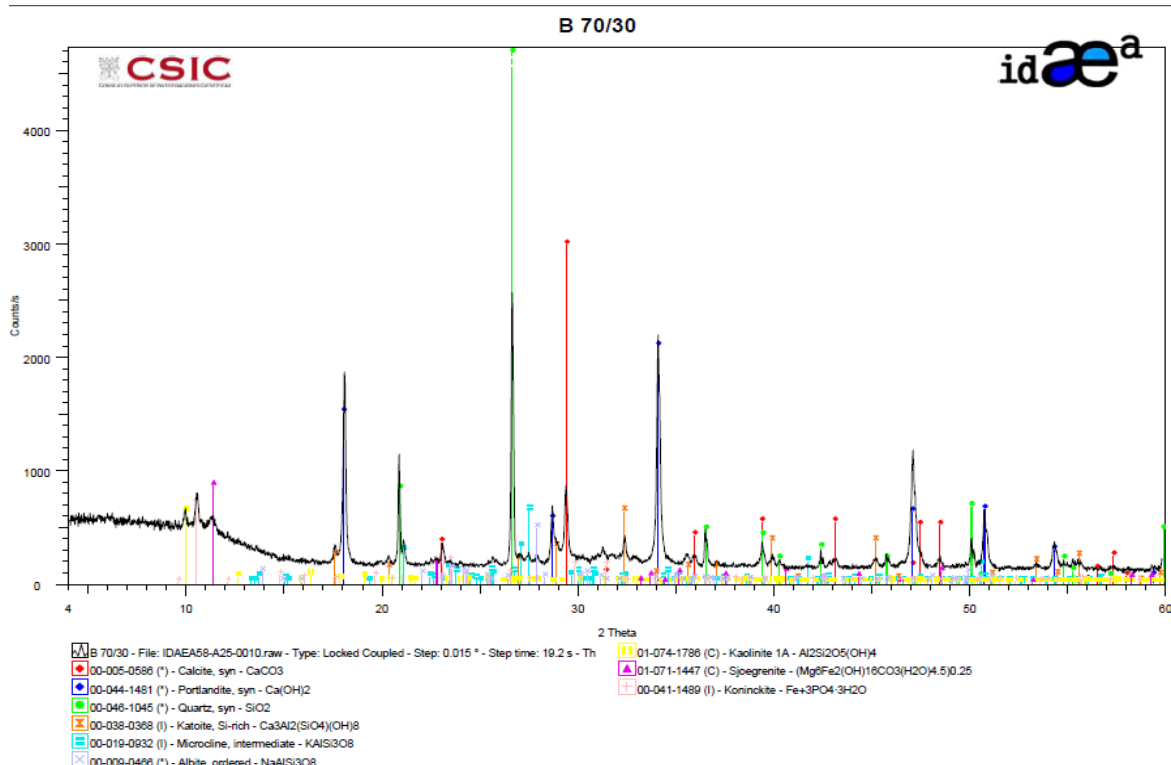


Figura D 4 - Espetro obtido da DRX do sorvente B70/30.

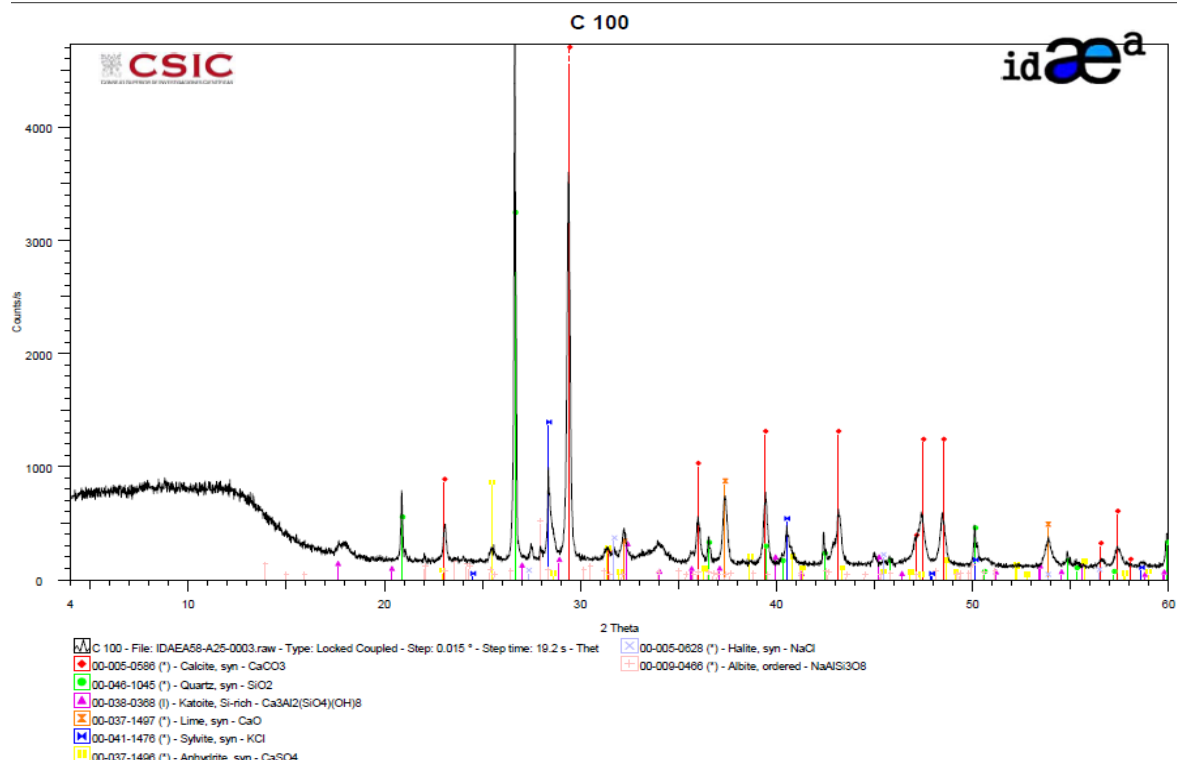


Figura D 5 - Espectro obtido da DRX do sorvente C100.

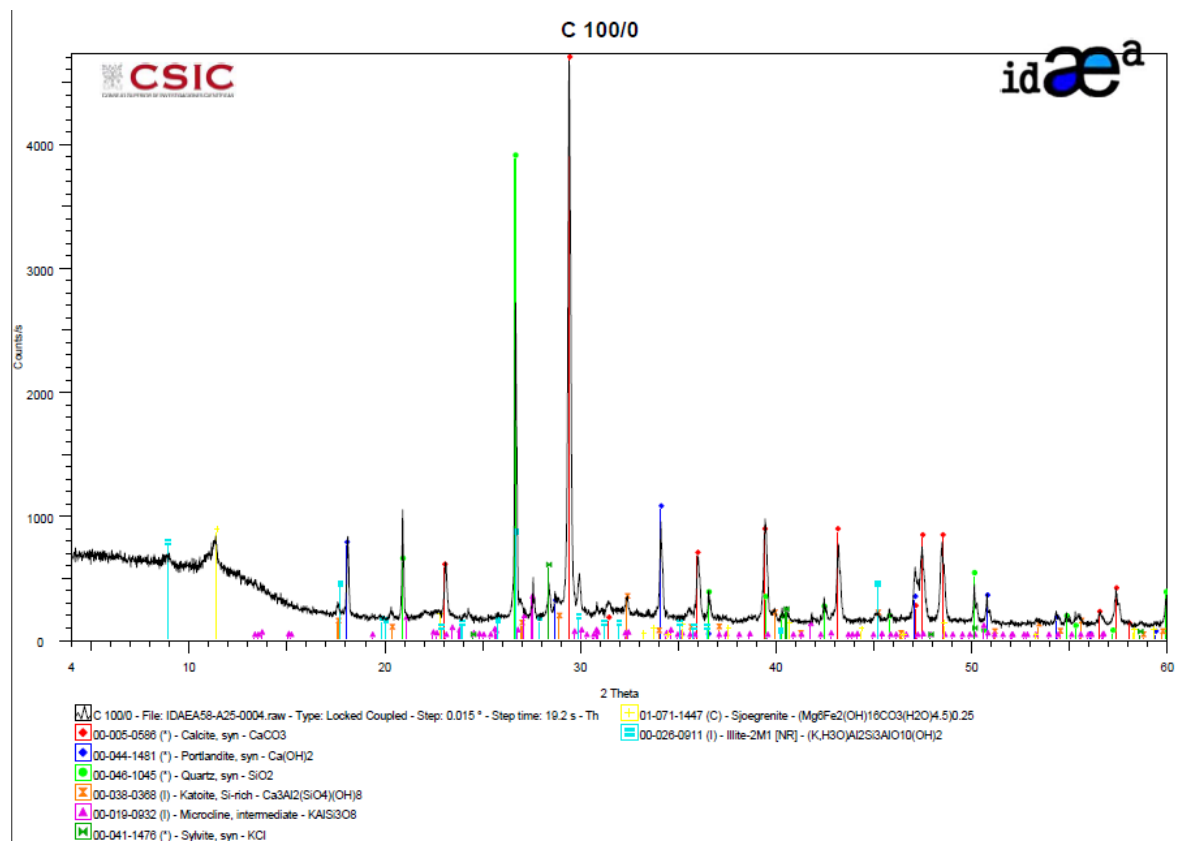


Figura D 6 - Espectro obtido da DRX do sorvente C100/0.

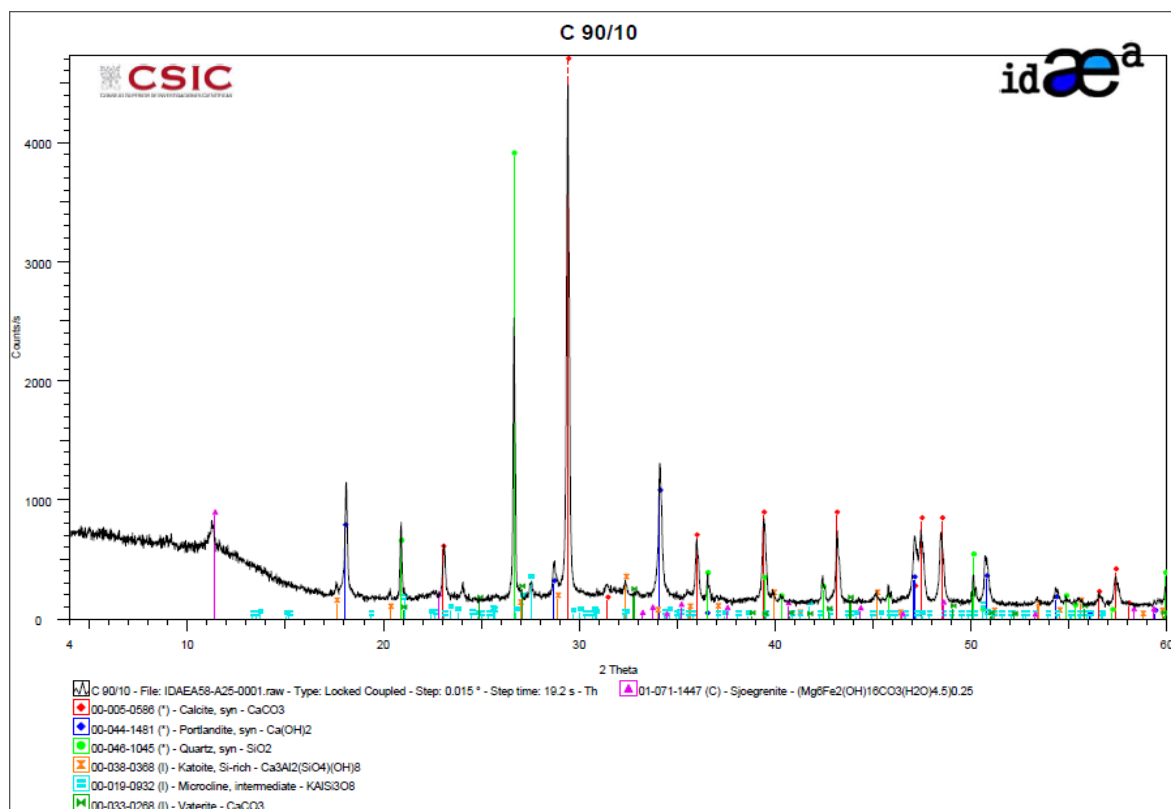


Figura D 7 - Espetro obtido da DRX do sorvente C90/10.

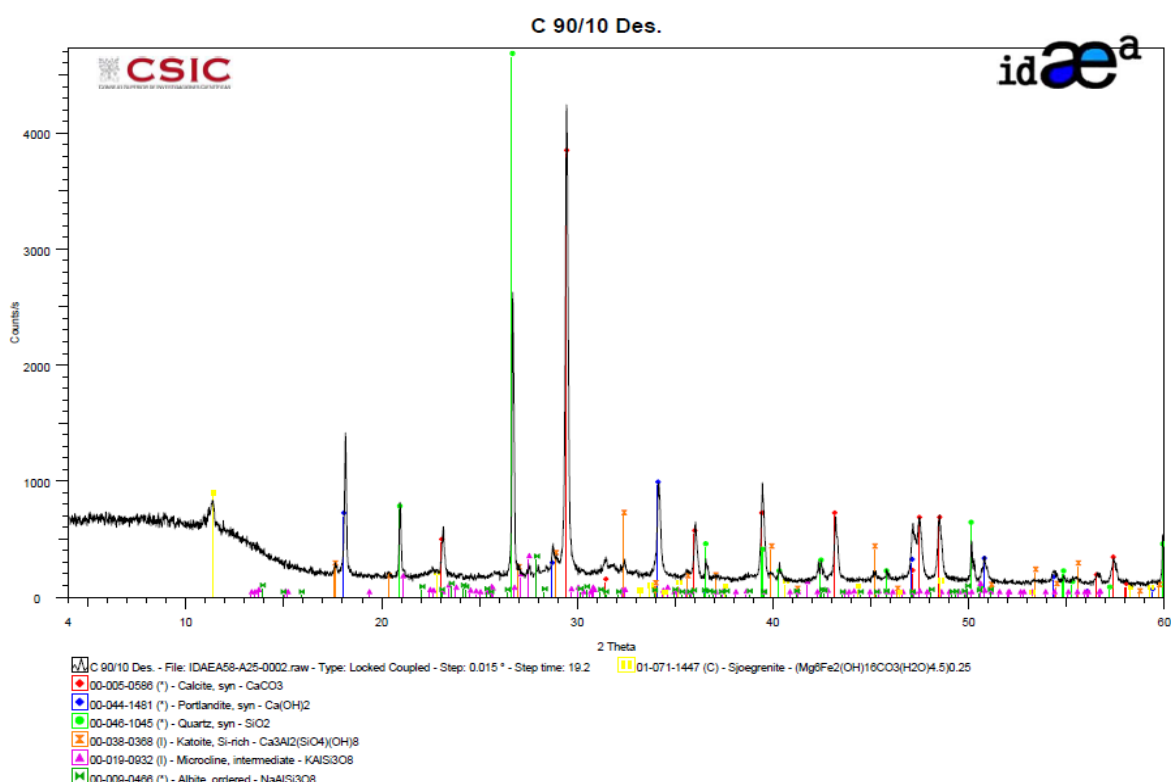


Figura D 8 - Espetro obtido da DRX do sorvente C90/10 Des.

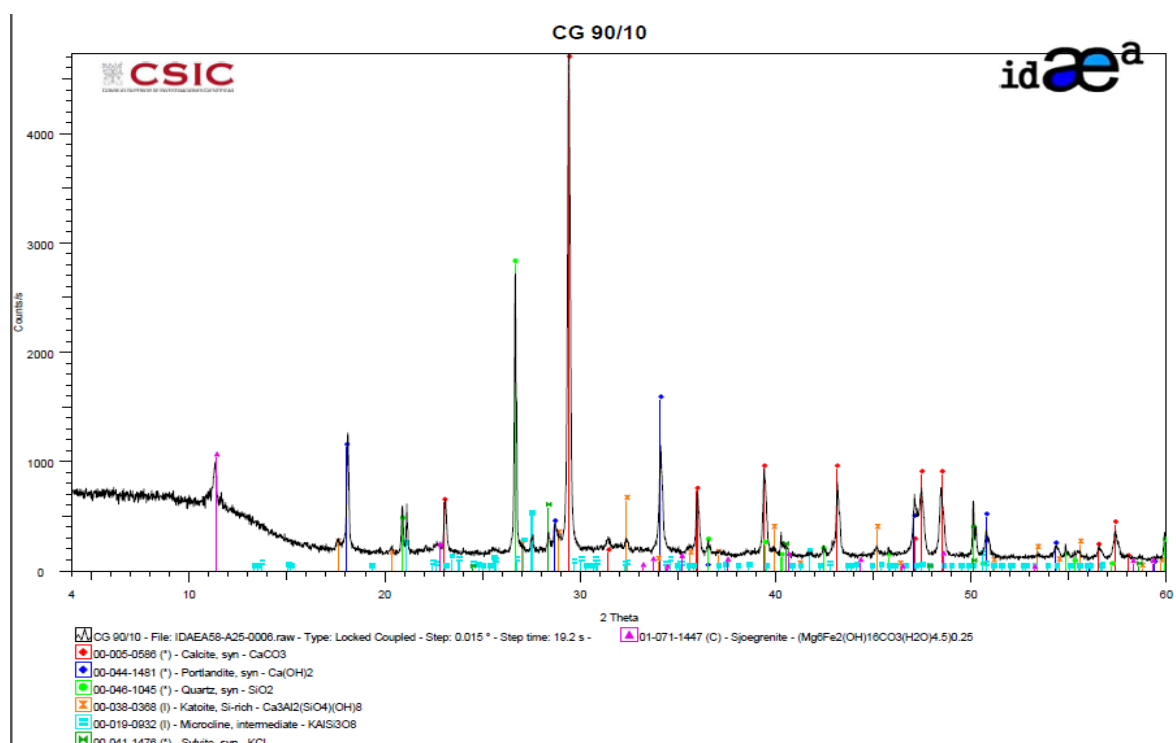


Figura D 9 - Espectro obtido da DRX do sorvente C90/10_G.

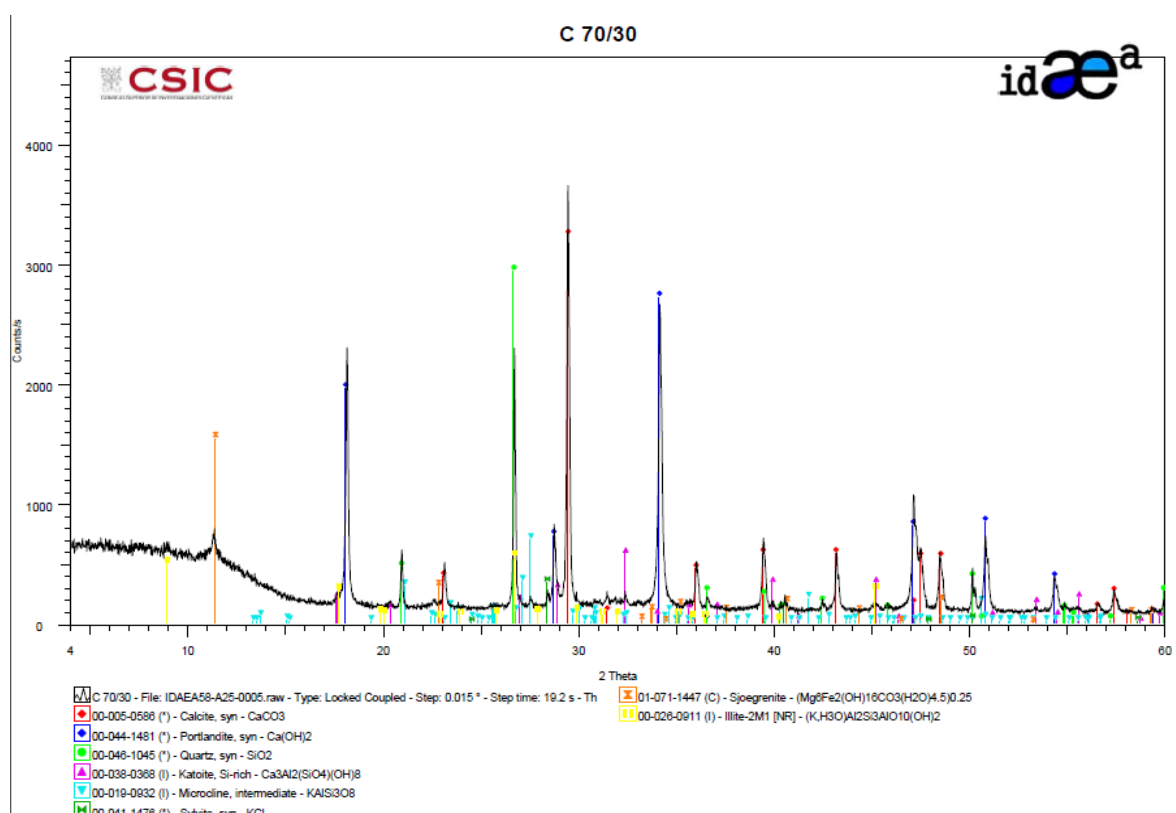


Figura D 10 - Espectro obtidoda DRX do sorvente C70/30.